

秋田高専第1回共同教育研修会

# スパッタリング法による 薄膜作製とその応用

秋田県産業技術センター

先端機能素子開発部

スピン・ナノデバイスグループ

新宅一彦

# 薄膜作製法

- 気相成長法（ドライ法）

- 物理蒸着法（PVD法）

- 真空蒸着法 抵抗加熱、電子ビーム、レーザービーム、MBE、イオンプレーティング

- スパッタ法 DC、RF、マグネトロン、反応性、イオンビーム

- 化学蒸着法（CVD法） プラズマCVD、熱CVD

- 液相成長法（ウェット法）

- メッキ法

- 塗布法

- ゾル・ゲル法

# 歴史的なこと

- 1842年 W.R.Groveによるスパッタリング現象の発見
  - 真空放電管の陰極がスパッタされ削られ管壁を汚す（やっかいもの）
- 1857年 M.Faradayによる真空蒸着法の試み
  - 真空中での薄膜作製の最初
- 1930年代 工業技術として普及
  - 真空技術の発展

# 薄膜を作製するために必要な物

- 装置（主に真空装置）

  - 真空チャンバー

  - 真空ポンプ

- 薄膜にする材料

  - スパッタ      ターゲット

  - 蒸着      蒸着源

- 薄膜をつける基板

  - やわらかい基板      フィルム

  - 硬い基板結晶      結晶、アモルファス（非晶質）

# 真空の必要性

- 大気中で物質が蒸発すると、
  - 直進が妨げられ、霧のような微粒子が形成されてしまい、一様で平坦な薄膜の形成が困難。
  - 空気分子が薄膜の中に入り込み不純物。
  - 空気中の活性な分子が薄膜物質と化合物を形成。
  - 蒸発のための加熱装置や蒸発物質と空気分子とが反応して化合物を形成し、正常な蒸発を阻害。
- 容器（真空チャンバー）の中の空気を何らかの方法で除去して作り出した、空気の希薄な状態（真空）が必要。

# 真空について

- 大気中

- 1L中に $10^{22}$ 個程度の気体分子（0°C、1気圧で、1mol（ $6.02 \times 10^{23}$ 個）は22.4L）。

- 超高真空（ $10^{-12}$ Pa）

- 1L中に約 $10^5$ 個の気体分子。

- 平均自由行程

- 飛び回っている分子どうしは衝突すると、それぞれが方向と速度を変え、また次の分子と衝突するといったことを繰り返す。
- 衝突と衝突との間に飛ぶ距離の平均値。
- 平均自由行程  $\lambda$  [m] =  $3.11 \times 10^{-24} T / P D^2$  、 圧力P[Pa]、 温度T[K]、 分子の直径D[m]。
- 25°Cの空気、1Paで7mm、 $10^{-1}$ Paで7cm、 $10^{-2}$ Paで70cm、 $10^{-3}$ Paで7m、 $10^{-4}$ Paで70m程度。

# 真空の高低

- 真空の単位 Pa (パスカル)

- $1\text{Pa} = 1\text{N/m}^2$

- $133.3\text{Pa} = 1\text{Torr}$  (トル)

- $1$  (気圧) =  $1013\text{hPa}$  (ヘクトパスカル) =  $1.013 \times 10^5\text{Pa}$

- 真空の領域 (JIS)

- 低真空(Low Vacuum)  $10^2\text{Pa}$ 以上

- 中真空(Medium Vacuum)  $10^2 \sim 10^{-1}\text{Pa}$

- 高真空(High Vacuum)  $10^{-1} \sim 10^{-5}\text{Pa}$

- 超高真空(Ultra-high Vacuum)  $10^{-5}\text{Pa}$ 以下

- 極高真空(Extreme High Vacuum)  $10^{-9}\text{Pa}$ 以下 (JISではない)

# 真空を作る（1）

- 真空容器（真空チャンバー）

- 気体の漏れや透過が少ない。
- 吸蔵気体の放出が少ない。
- 表面に気体が吸着しにくい。
- 材料の蒸気圧が低い。
- 表面が分解、解離、反応しにくい。
- ガラス、ステンレス鋼（SUS）、アルミ合金

- 真空バルブ

- 真空配管



# 真空を作る (2)

- 真空ポンプ

- 粗引きポンプ

- 油回転 (ロータリー) ポンプ 大気圧( $10^5$  Pa)  $\sim$   $10^{-1}$  Pa

- ドライポンプ 大気圧( $10^5$  Pa)  $\sim$  1 Pa

- メカニカルブースターポンプ 大気圧( $10^5$  Pa)  $\sim$  1 Pa

- 高真空ポンプ

- ターボ分子ポンプ 1 Pa  $\sim$   $10^{-10}$  Pa

- クライオポンプ 1 Pa  $\sim$   $10^{-9}$  Pa

- 補助ポンプ

- スパッタイオンポンプ  $10^{-3}$  Pa  $\sim$   $10^{-9}$  Pa

- チタンゲッターポンプ  $10^{-2}$  Pa  $\sim$   $10^{-9}$  Pa



• 油回転ポンプ



• ターボ分子ポンプ

# 真空を計る

- 真空計

- 全圧真空計

- ピラニ真空計  $10^4\text{Pa} \sim 10^{-1}\text{Pa}$

- 熱陰極電離真空計  $10^{-1}\text{Pa} \sim 10^{-6}\text{Pa}$

- 分圧真空計

- 四重極型質量分析計

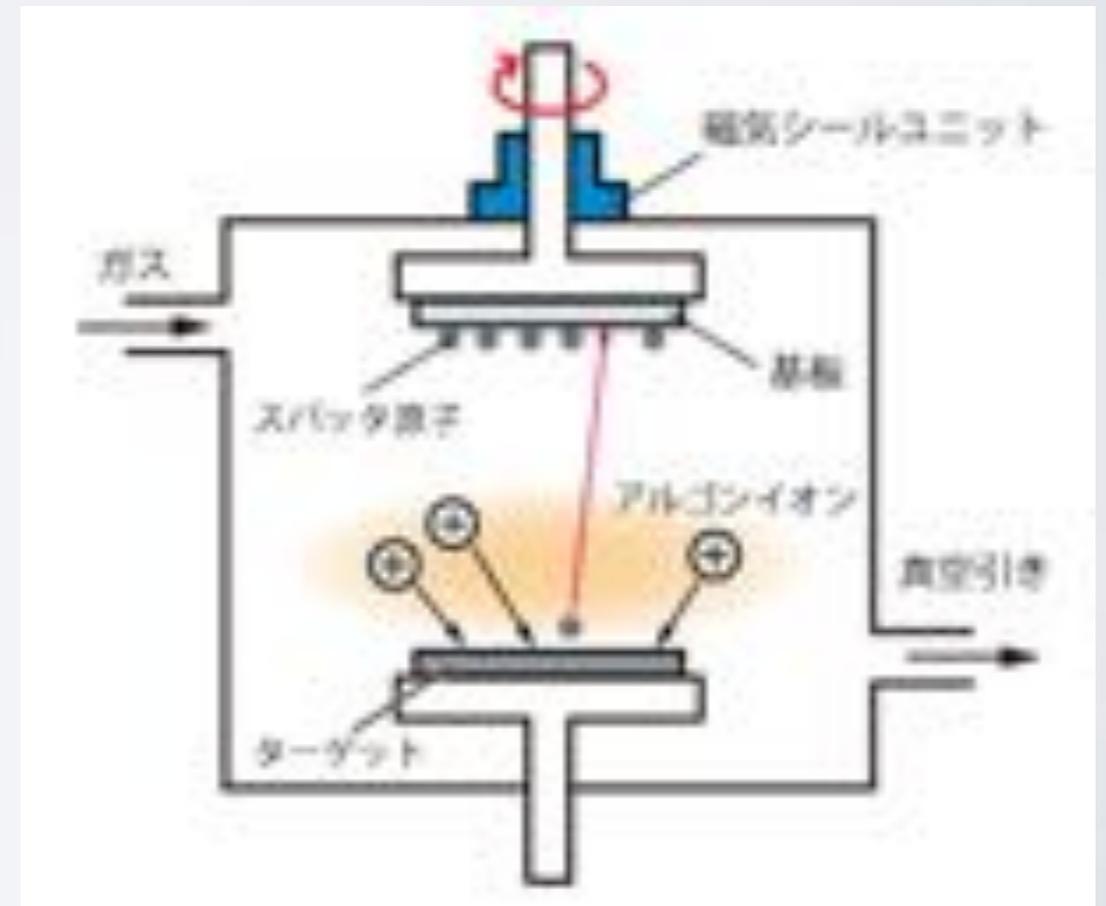
# スパッタ法

- スパッタリング

- 高エネルギーの粒子（多くは電場で加速された正イオン）が固体表面に衝突すると、固体表面の原子や分子が、高エネルギーの粒子と運動量を交換して、表面から外へはじき出される。

- 薄膜形成

- ターゲットと基板の間に電圧を印加して放電を起こし、陽イオン衝撃によりスパッタリングを起こす。
- スパッタ原子が空間を飛行する。
- 第スパッタ原子の基板への付着と薄膜形成。



# スパッタリング率

- ・スパッタリングの発生頻度
- ・衝撃原子数当りのスパッタ原子数で定義される統計確率的値[原子/イオン]。
- ・ターゲット材質、衝撃イオンの種類とそのエネルギー等によって異なる。

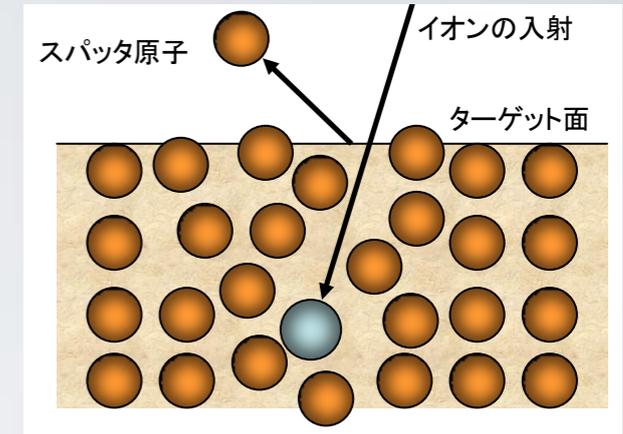
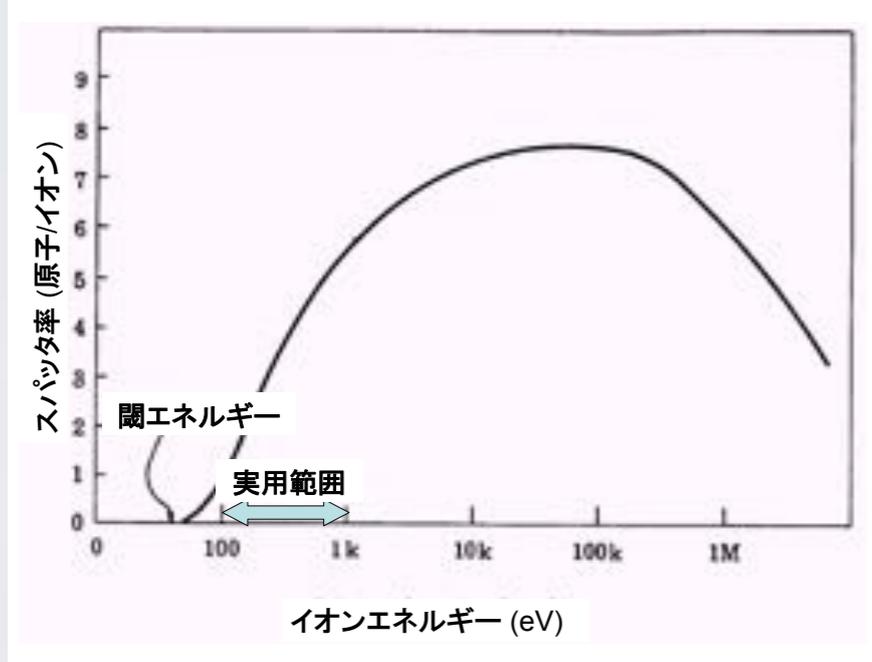


表 4-6 Ar イオン衝撃に対する各種物質のスパッタ率



		500 eV				1 keV			
Be	0.51	Y	0.68	Hf	0.70	PbTe	1.4	Fe	1.33
C	0.12	Zr	0.65	Ta	0.57	GaAs	0.9	Ni	2.21
Al	1.05	Nb	0.60	W	0.57	GaP	0.95	Cu	3.2
Si	0.50	Mo	0.80	Re	0.87	CdS	1.12	Mo	1.13
Ti	0.51	Rb	1.15	Os	0.87	SiC	0.41	Ag	3.8
V	0.65	Rh	1.30	Ir	1.01	InSb	0.55	Sn	0.8
Cr	1.15	Pd	2.08	Pt	1.40			Au	4.9
Fe	1.10	Ag	3.12	Au	2.40			Pb	3.0
Co	1.22	Sm	0.80	Pb	2.7			SiO <sub>2</sub>	0.16
Ni	1.14	Gd	0.83	Th	0.62			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05
Cu	2.55	Dy	0.88	U	0.85			Pyrex	0.15
Ge	1.1	Er	0.77						

# 角度分布、エネルギー分布

・放出角度分布（垂直入射の場合）

・入射角度によっても異なる

・運動エネルギー分布

・平均エネルギーは 5 ~ 10eV

・真空蒸着の蒸発原子の熱運動エネルギー(約 0.1eV)よりも相当高い

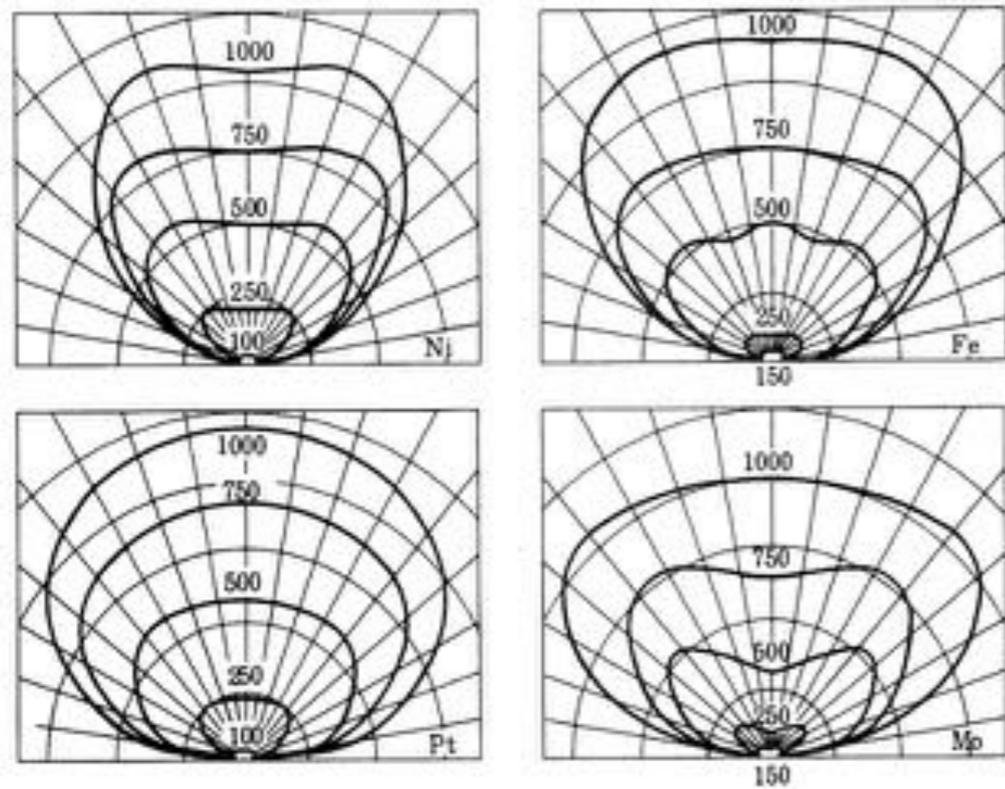


図 4-56 水銀イオン衝撃に対するスパッタ原子の放出角度分布：上段左 Ni、右 Fe、下段左 Pt、右 Mo、曲線の数字は衝撃イオンエネルギーを示す

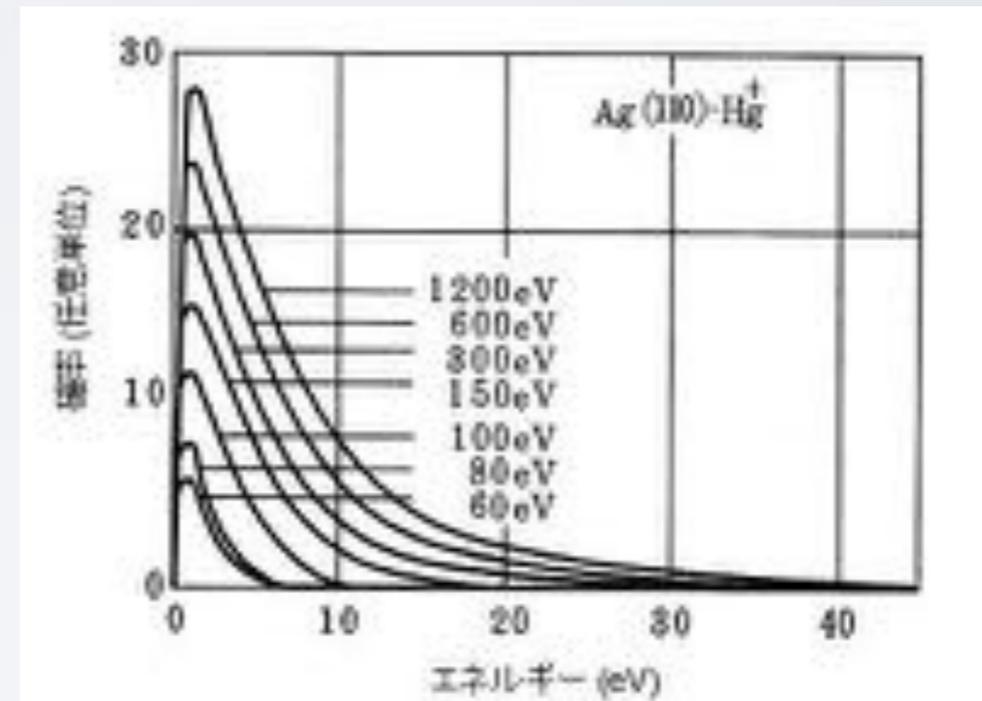


図 4-57 水銀イオン衝撃に対する Ag スパッタ原子の運動エネルギー分布：数字は衝撃イオンエネルギーを示す

# スパッタ方式

- DCスパッタ方式

- ターゲットは金属に限定。

- RF（高周波）スパッタ方式

- 高周波電源からマッチングボックス(整合回路)を経由して電極にパワーを供給。
- ターゲットは金属、絶縁物いずれも可能。

- マグネトロンスパッタ方式

- ターゲット背面に磁石を置く。
- 磁場が電子を収束し、プラズマ発生の高い部分を作る。
- スパッタ速度10～100倍。低電圧（数100V）、低ガス圧（ $10^{-1}$ Pa台）で放電可能。
- ターゲット面の消耗が均一ではない（利用効率が低い）。

# 薄膜成長

- 核成長型(Volmer-Weber型)

- 基板表面で凝集し核となる。核同士が合体し、島を作る。更に島が合体し連続膜となる。

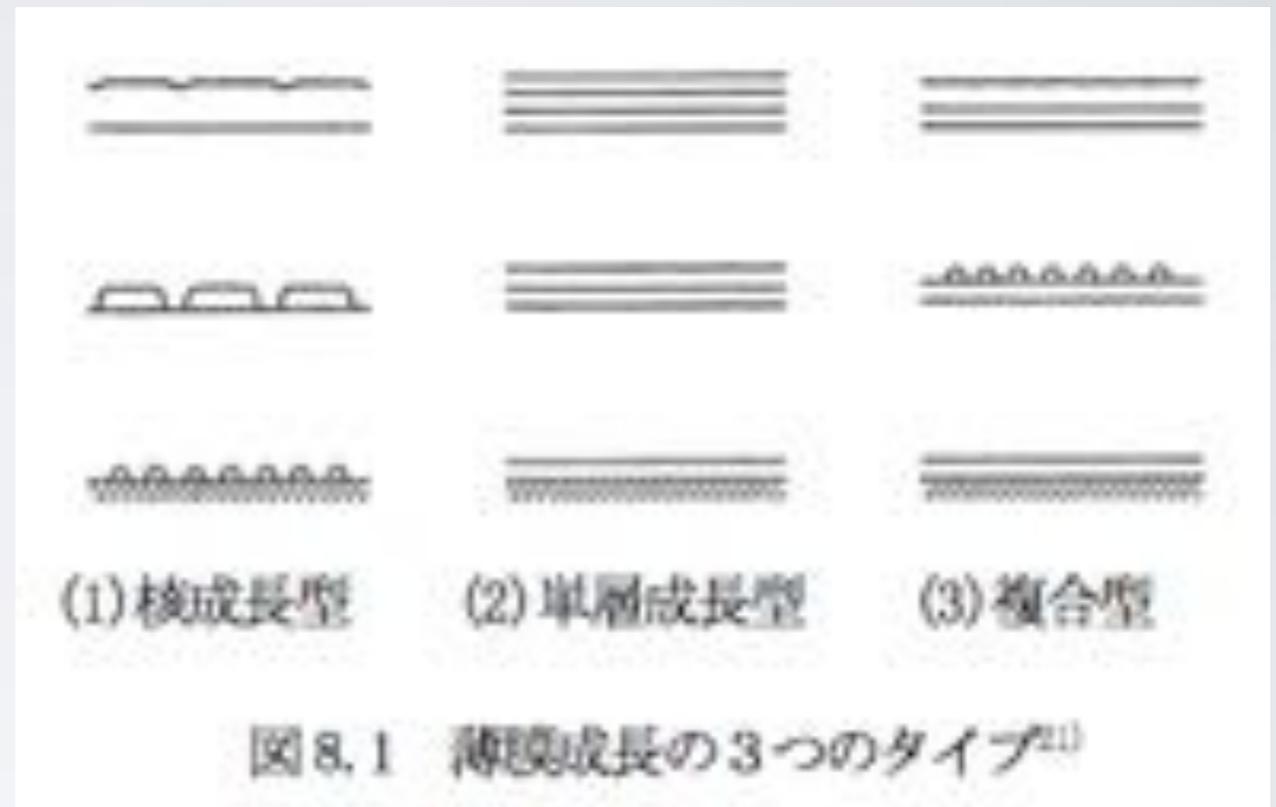
- ほとんどの薄膜。

- 単層成長型(Frank-von der Merve 型)

- 基板入射原子は基板原子と結合しそれが全面を覆い単原子層が形成される。第1層目の単原子層が形成された後には、第2単原子層、第3単原子層を逐次形成する。

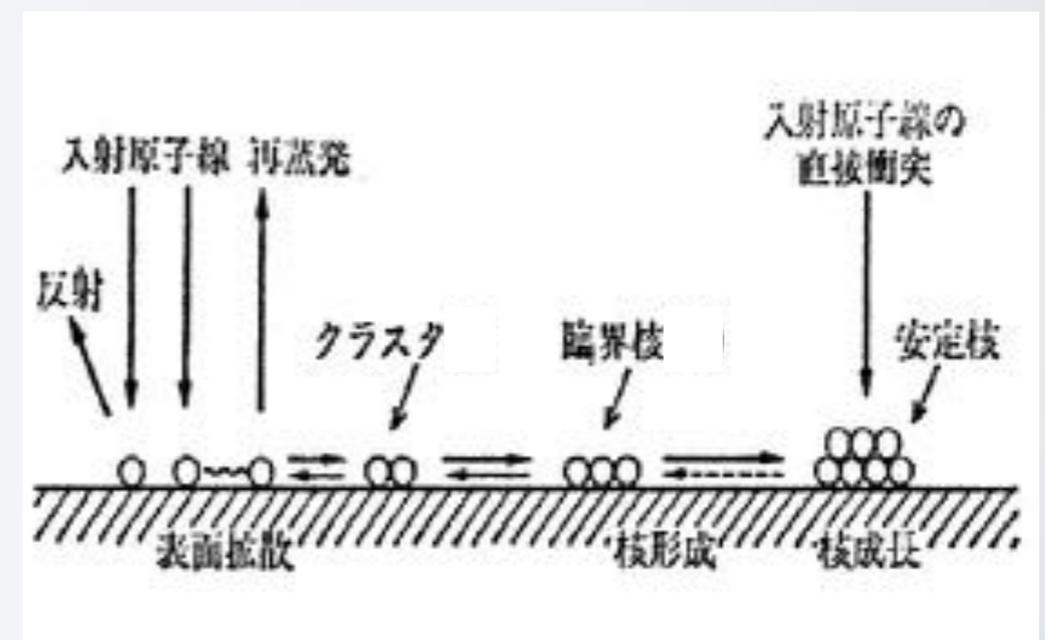
- 複合型(Stanski-Krastranov型)

- 第1~2層までは単層成長型で、その後の基板入射原子は核成長型になる。



# 核成長

- 基板面に入射した原子は、一部は反射し、一部は吸着する。
- 吸着原子は表面を移動しながら、一部は再蒸発し、一部は別の原子と表面上で衝突して二体粒子となり、さらに複数個の結合体であるクラスタを形成する。
- クラスタには基板に入射して表面を移動する原子の出入りがあり、分解消失する場合と成長拡大する場合がある。クラスター構成原子数が十分多い臨界核を越えると核は拡大成長発展して島（安定核）になる。
- 島（安定核）は表面拡散原子の捕獲および入射原子の直接衝突によって成長する。
- 安定核はさらに成長を続け、隣接する安定核と合体し、やがて連続膜となる。



# 柱状構造モデル

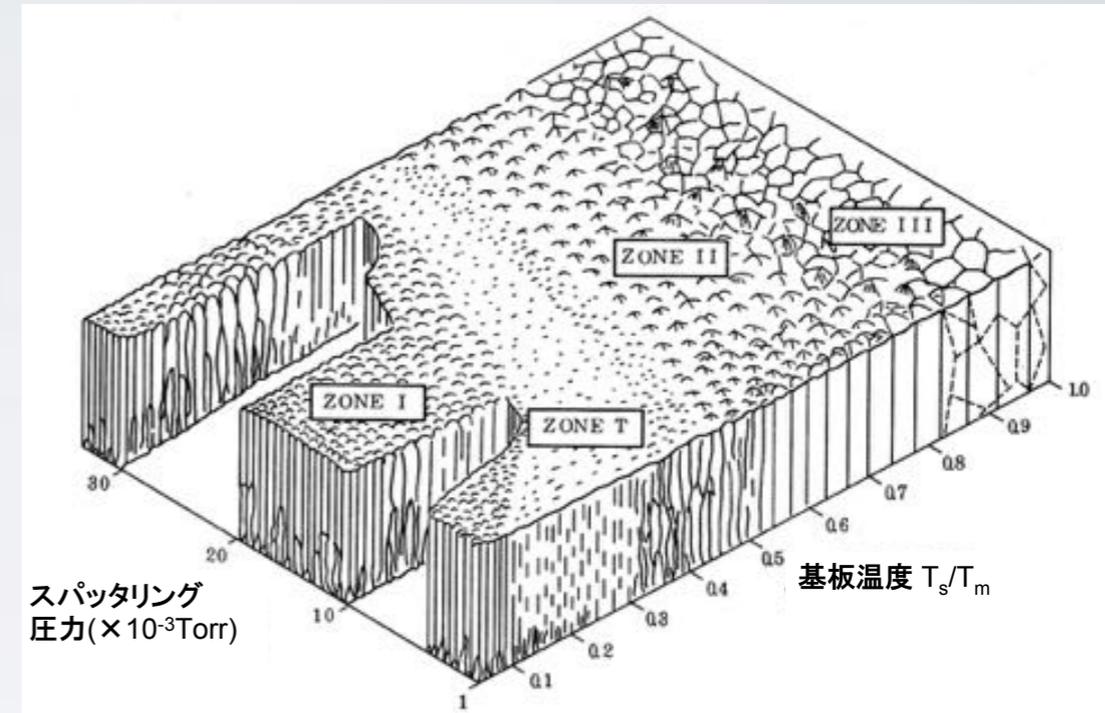
- Zone I（隙間の広い柱状構造）： $T_s/T_m < 1/3$ （基板温度  $T_s$ 、膜物質融点  $T_m$ ）

- 間に空隙や孔が多い柱状構造であり密度が低い。

- Zone-II（粒径の大きな柱状構造）： $1/3 < T_s/T_m < 2/3$

- 空隙や孔の少ない柱状構造である。

- Zone-III（等方性構造）： $T_s/T_m > 2/3$ 。



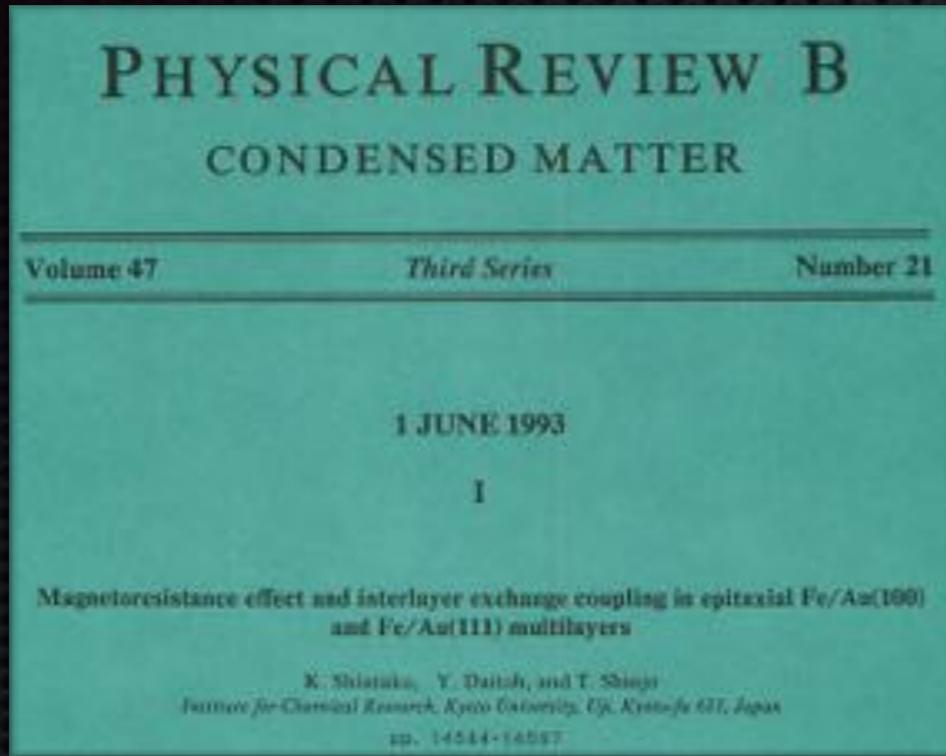
• ソートン (Thornton) モデル

- 等方的で柱状構造はとらない。  $T_s/T_m$ が1に近づくほど通常の固体(バルク)に近い状態となる。

- Zone-T（高密度繊維状断面構造）： $0.1 < T_s/T_m < 1/3$ （圧力の低い場合）

- 断面はZone Iの柱状構造よりも細い緻密な繊維的柱状で空隙はない。

# 金属人工格子 (1990年~1992年)



エピタキシャルFe/Au人工格子のGMR

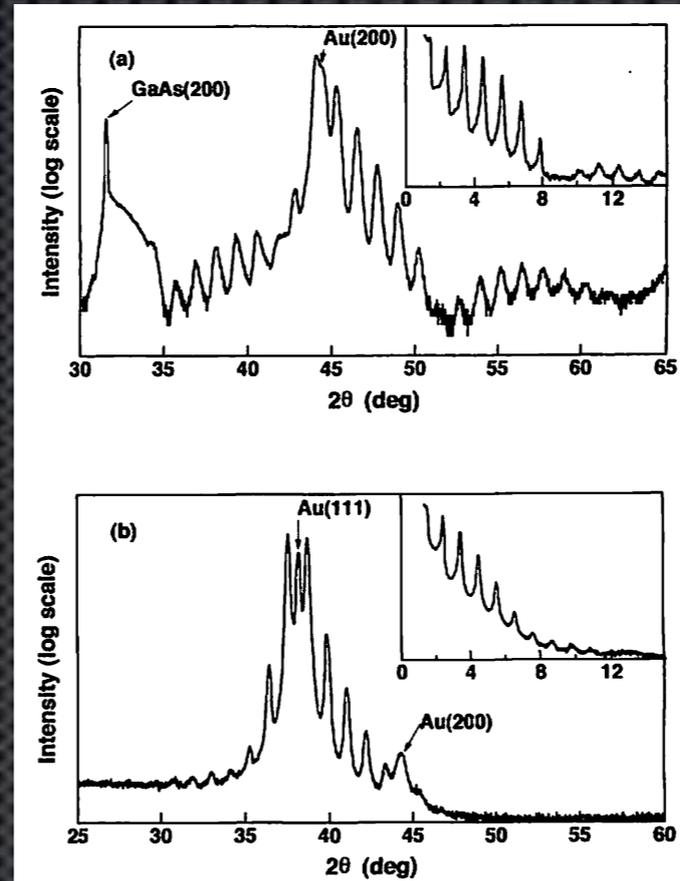


FIG. 2. XRD patterns of GaAs/Au(470 Å)/[Fe(9.6 Å)/Au(66 Å)]<sub>19</sub>/Fe(9.6 Å)/Au(47 Å) on the (a) GaAs substrate and (b) glass substrate. Inset: small-angle regions.

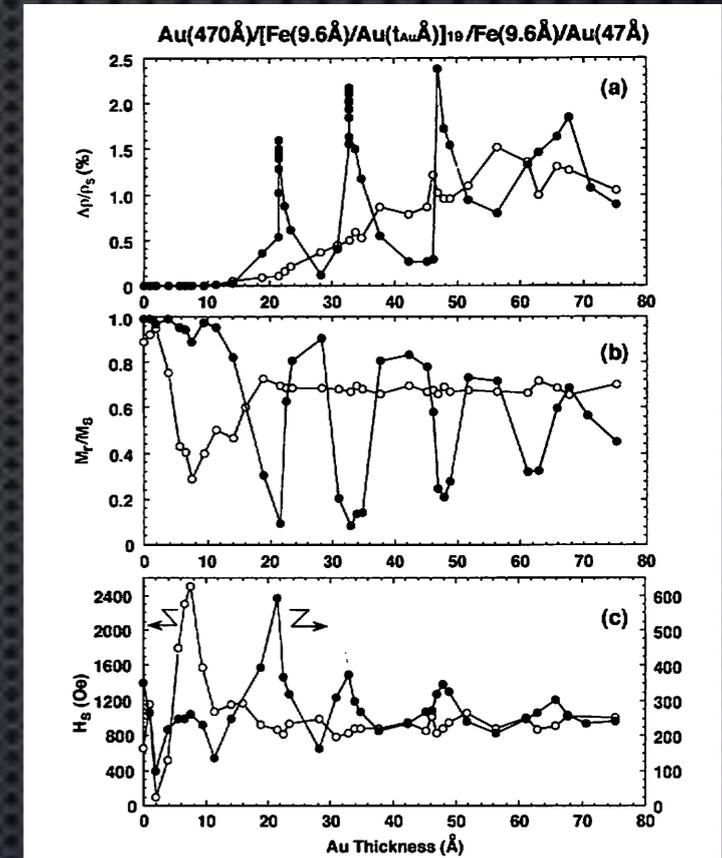
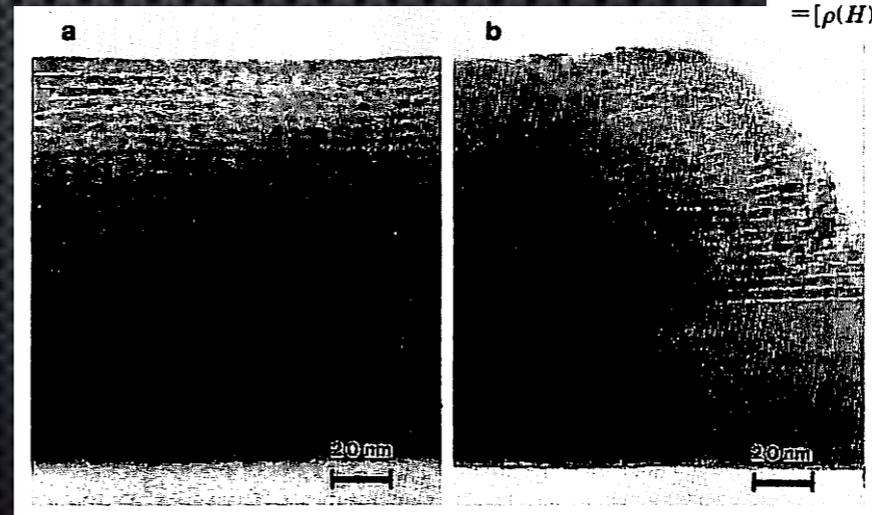


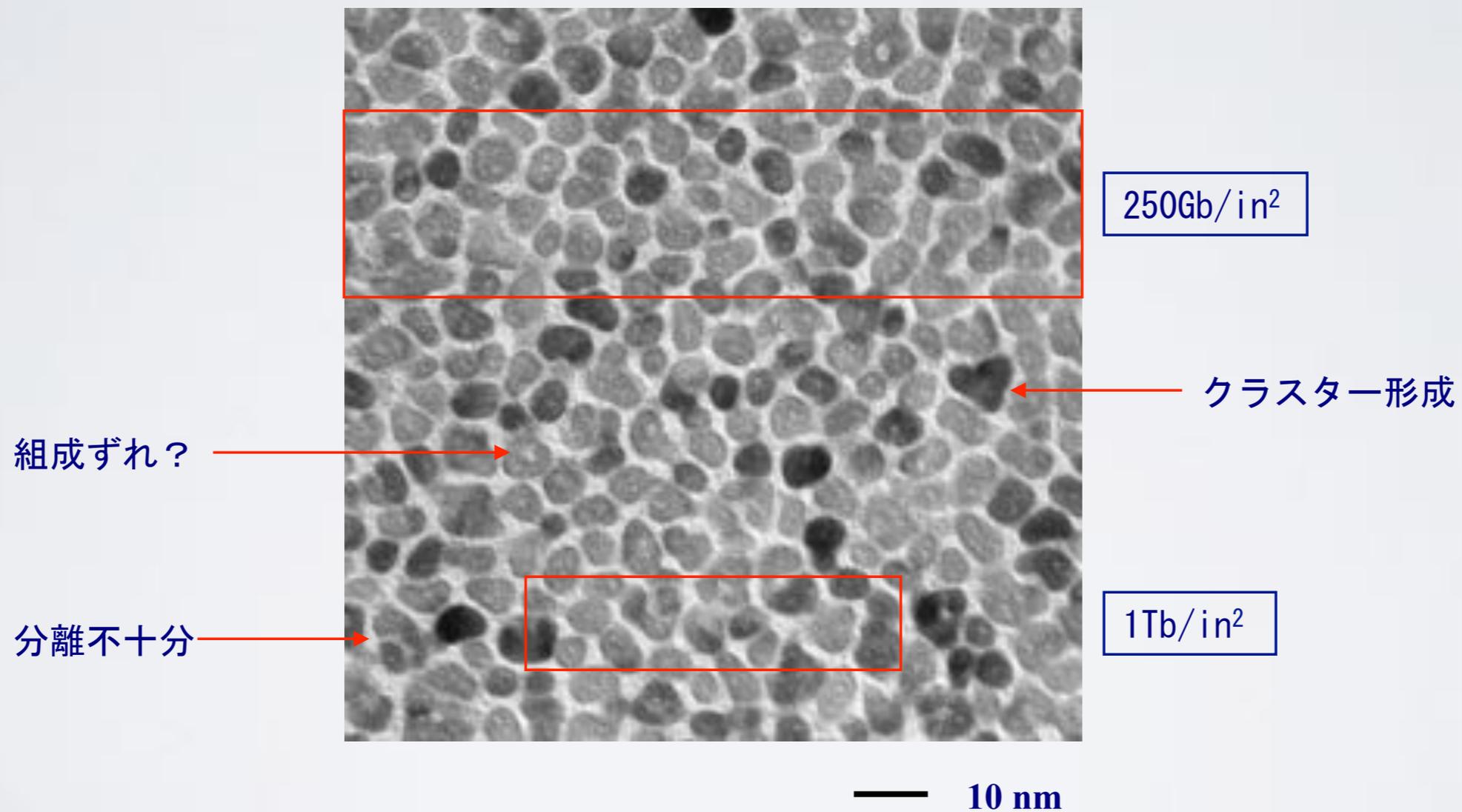
FIG. 6. Au-spacer-layer thickness dependence of the (a) MR ratio, (b)  $M_r/M_s$ , and (c)  $H_s$  of Au(470 Å)/[Fe(9.6 Å)/Au( $t_{Au}$  Å)]<sub>19</sub>/Fe(9.6 Å)/Au(47 Å) on GaAs substrates [●, single-crystal-like Fe/Au(100) multilayers] and glass substrates [○, polycrystalline Fe/Au(111) multilayers] at RT.  $\Delta\rho/\rho_s = [\rho(H) - \rho(H=H_s)]/\rho(H=H_s)$ .





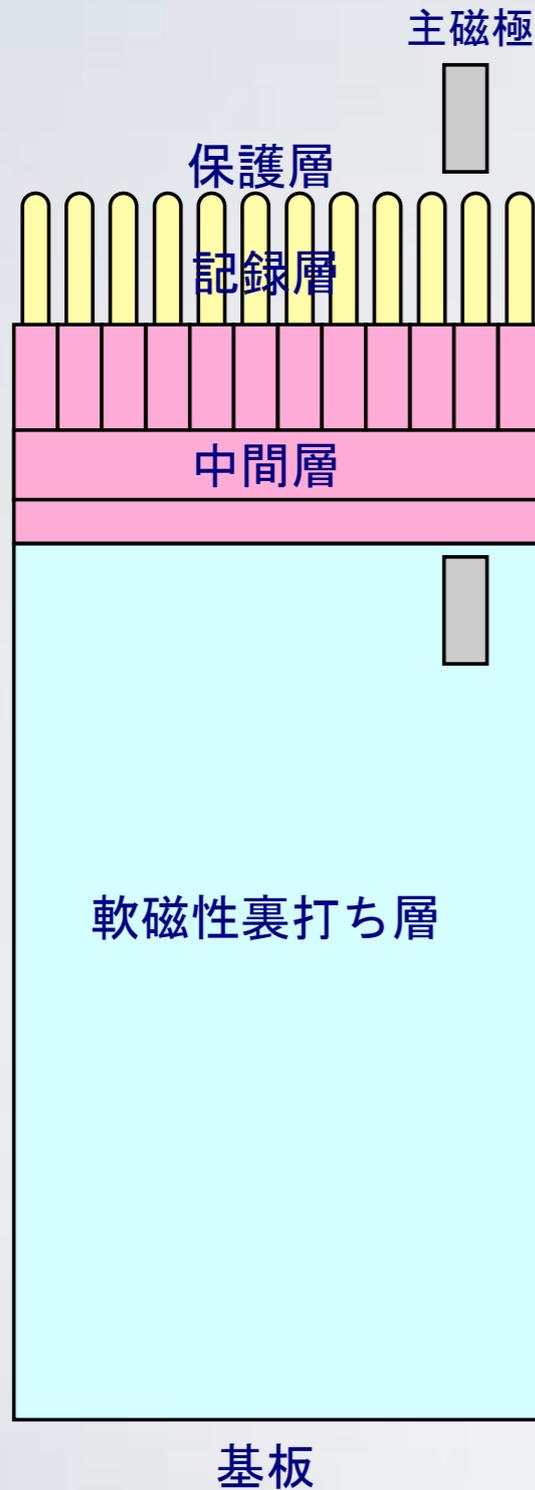
# 膜面内の課題

- 現行のグラニューラー型記録層 (CoPt-TiO<sub>2</sub>) には不均質、欠陥が多数存在



熱安定性の劣化、ノイズの増加（記録にじみ、ジッター）、記録分解能の劣化

# 膜厚方向の課題



・ 垂直磁気記録の高記録密度化

・ => SPTヘッドと裏打ち膜との距離を縮める。

・ => 中間層、記録層、（保護層）を薄くする。

中間層 (Ru) → 薄くする → 結晶配向性を向上させる  
→ 製膜条件? 下地層?

裏打ち層 → 薄くする →  $B_s$ の大きな材料

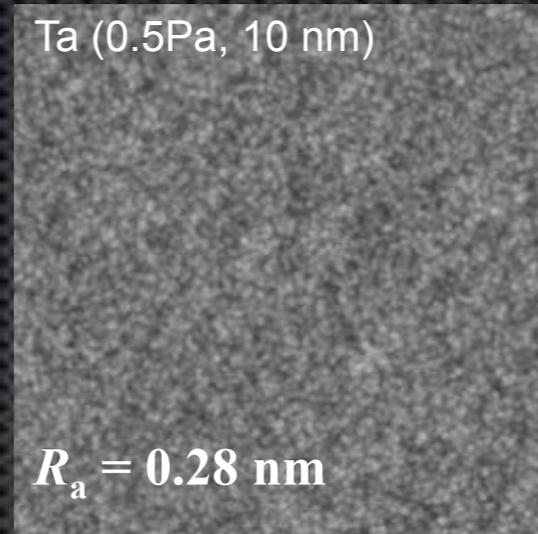


$B_s$ が大きく、配向性の高い軟磁性層の開発

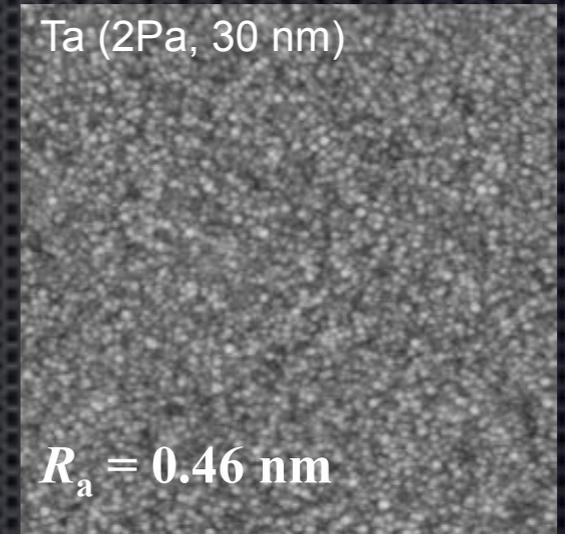
# 記録層の面内構造制御 (2009年)

— 100 nm

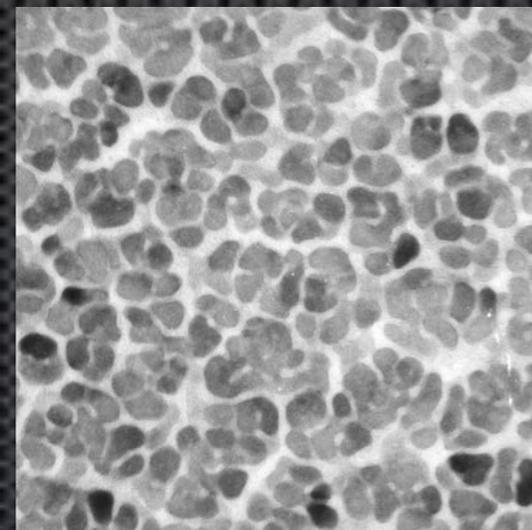
- Lower Ar gas pressure and thinner film thickness brought about smooth and fine surface of Ta.



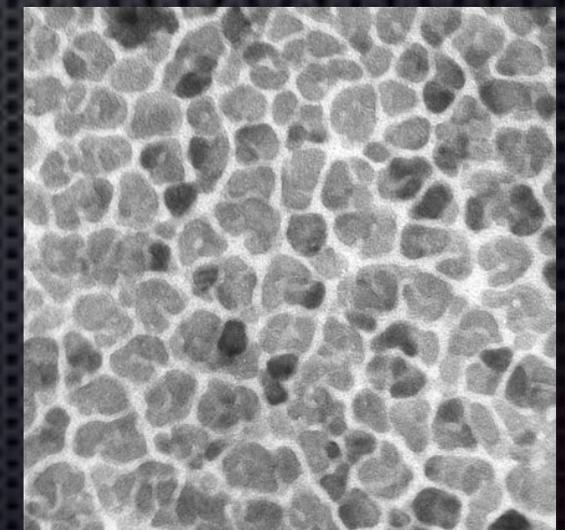
AFM



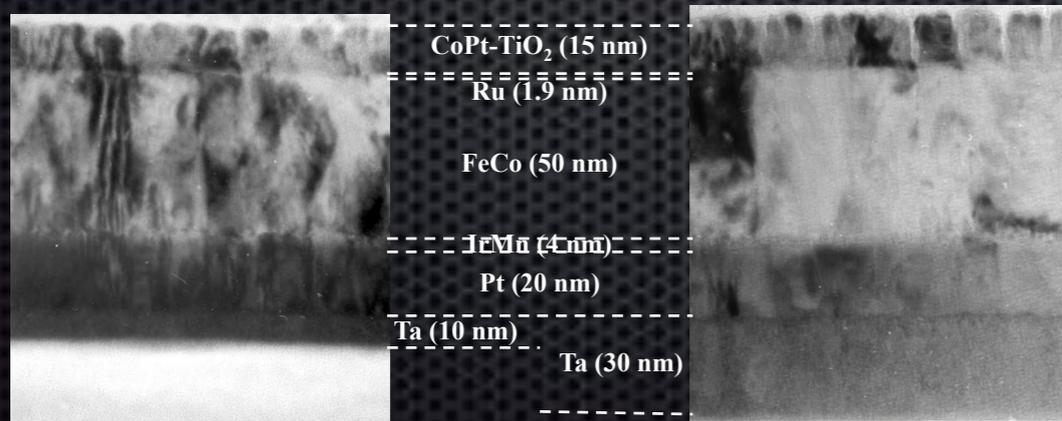
- The size of CoPt grains segregated by TiO<sub>2</sub> was 4-7 nm in diameter. Isolated cluster-like structure composed of 5-10 CoPt grains was formed.
- A well-known granular structure with CoPt grains segregated by TiO<sub>2</sub> was observed. The size of CoPt grains was 5-12 nm.



TEM



— 10 nm

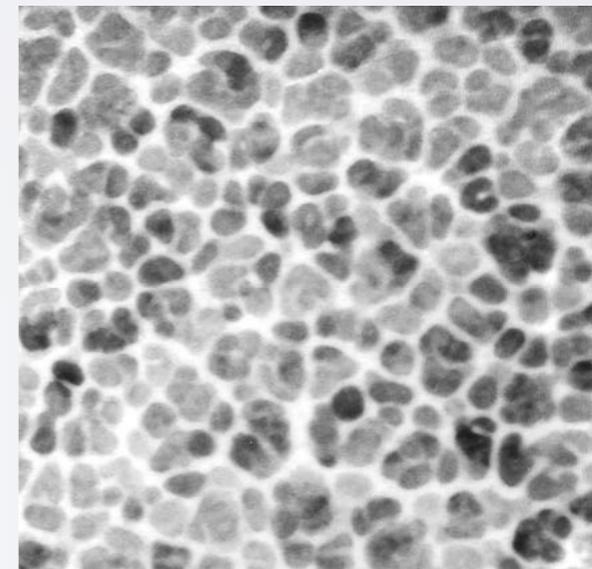
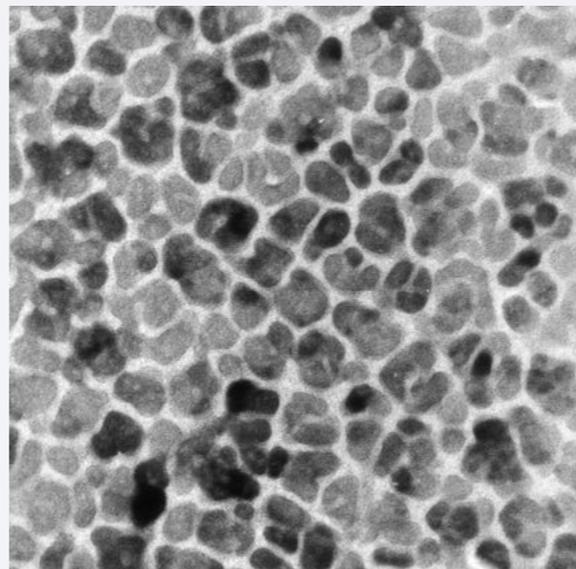
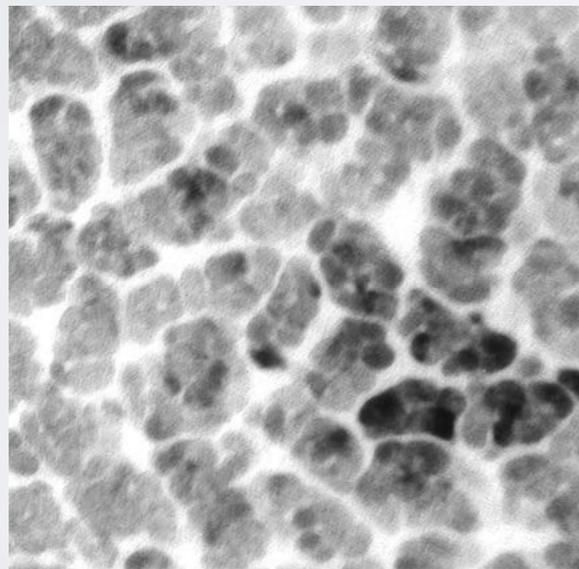
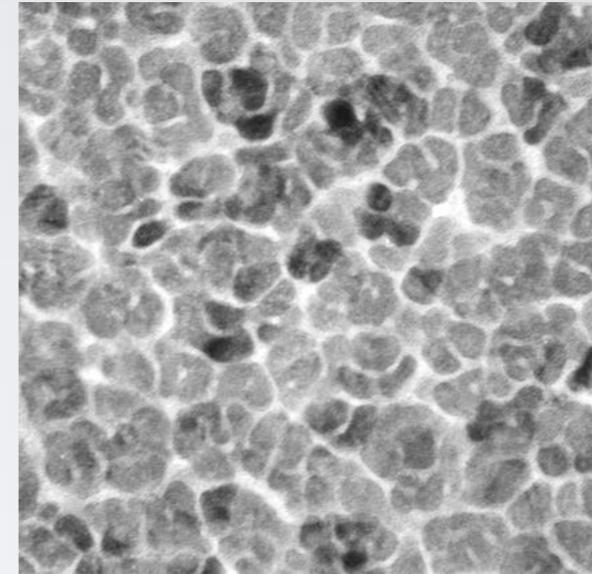
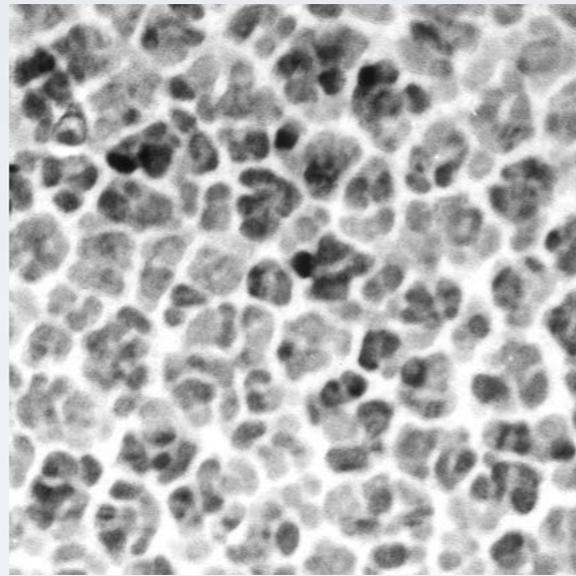
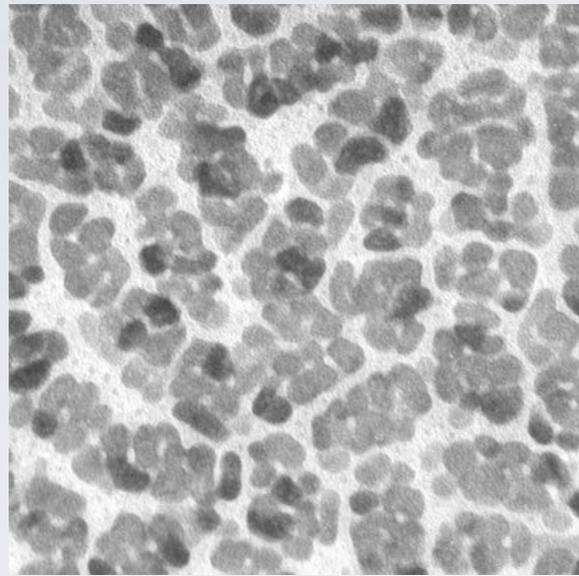


— 10 nm

Medium A  
Ta (0.5Pa, 10 nm)

Medium B  
Ta (2Pa, 30 nm)

# 薄膜作製法による制御の限界と可能性

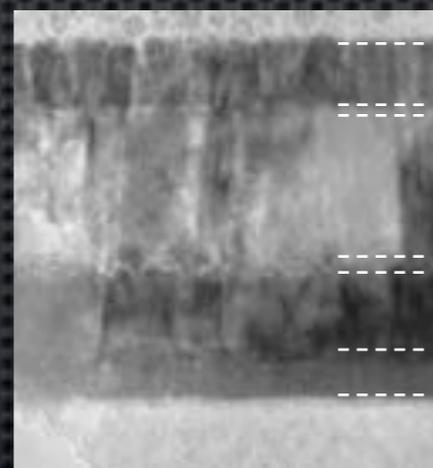
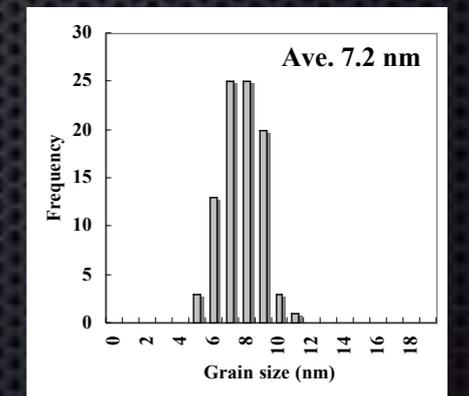
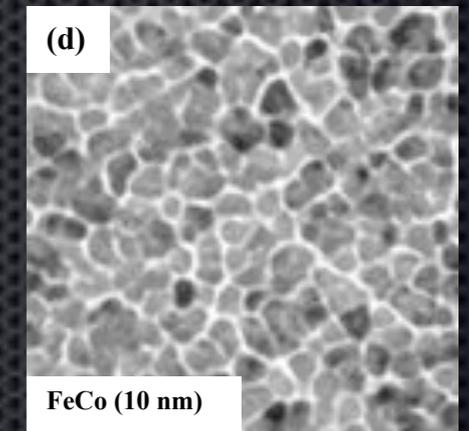
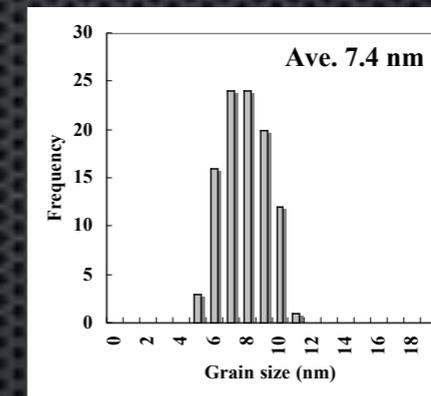
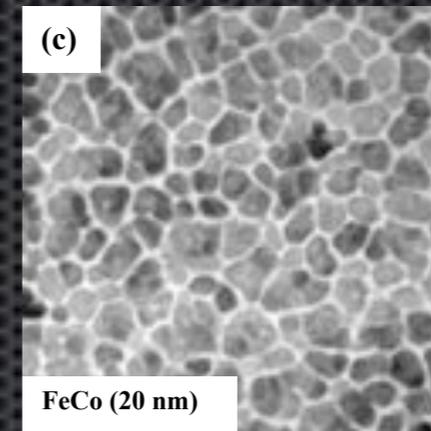
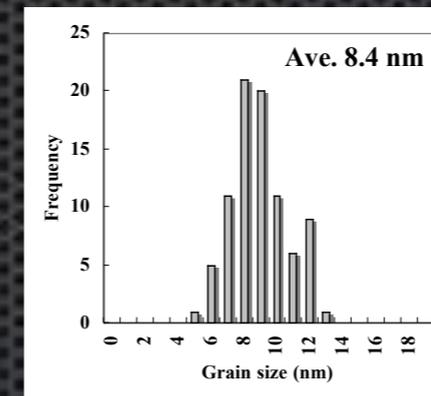
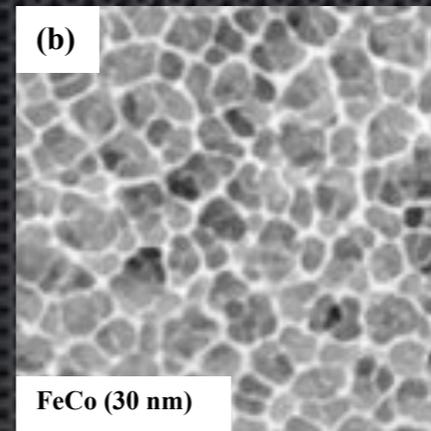
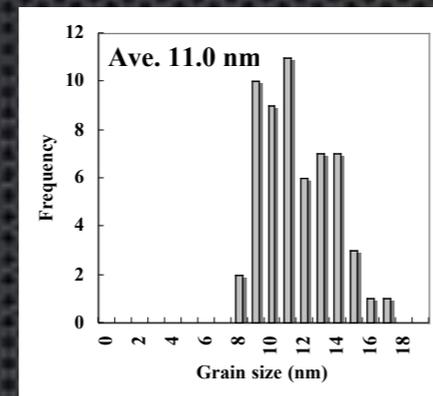
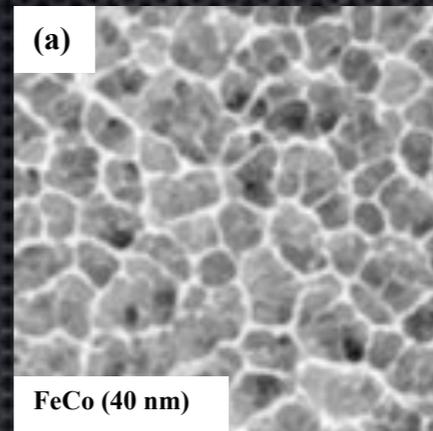


— 10 nm

種々の面内構造を形成.  
媒体ノイズを低減できる可能性.

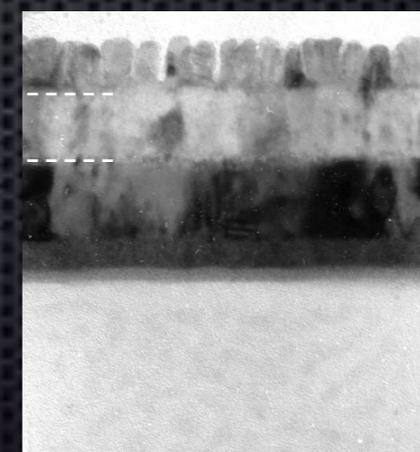
# 記録層の面内構造制御

- The size of CoPt grains was decreased as the SUL thickness was decreased.
- The SUL thickness can be reduced down to 10 - 20 nm.



CoPt-TiO<sub>2</sub> (15 nm)  
 Ru (1.9 nm)  
 FeCo (40 nm)  
 IrMn (4 nm)  
 Pt (20 nm)  
 Ta (10 nm)

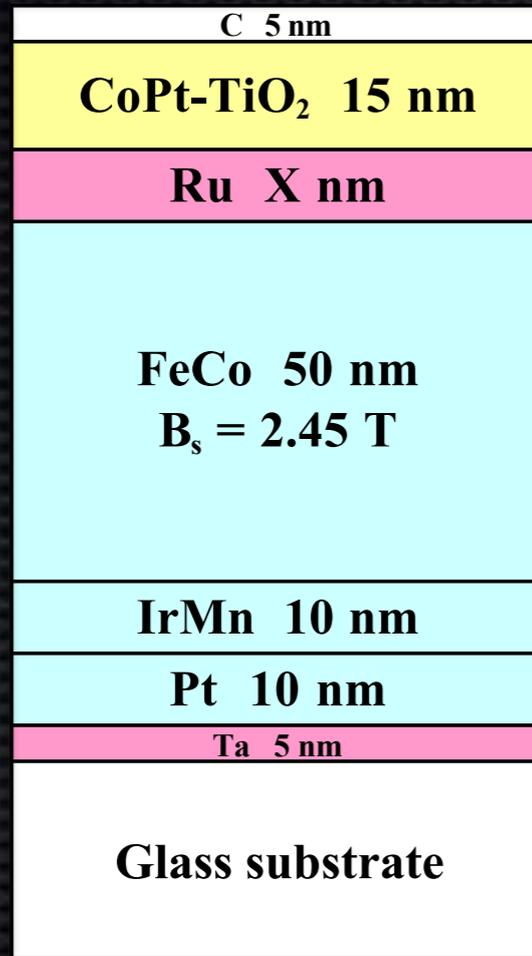
FeCo (20 nm)



— 10 nm

# 連続媒体はどこまで？

2005年



2011年



- ✦ 面内構造制御の重要性
- ✦ CoPt-TiO<sub>2</sub> → CoPt → FePt → FeCo ?

# 斜方異方性媒体 (2008年~2011年)

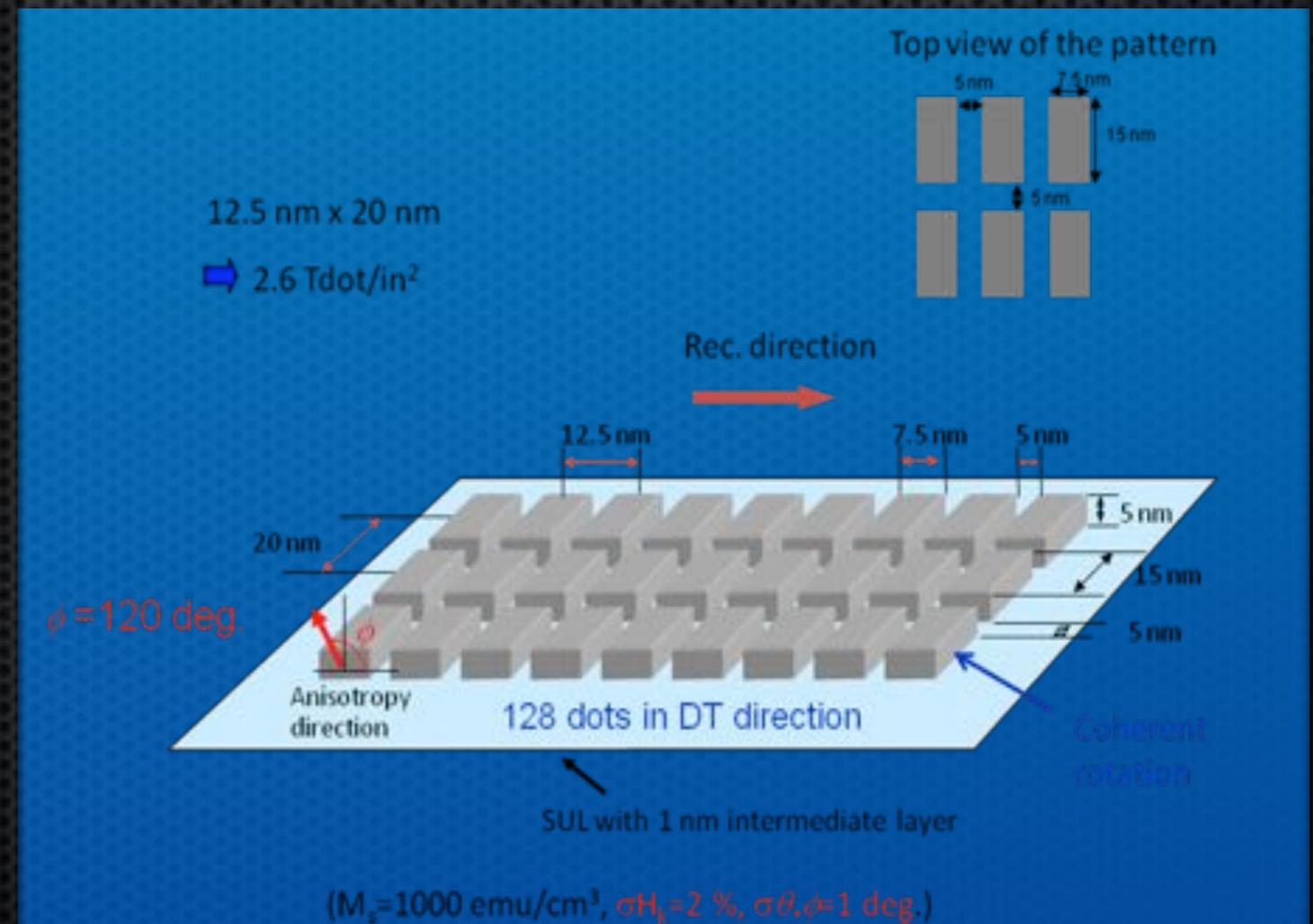
- 斜方 (傾斜) 異方性媒体の提案 (2007、本多、山川、大内)
- パターン媒体において、実効的に磁性ドット間の静磁気相互作用を低減させ、記録マージンを拡大 (磁化反転幅と飽和磁界の減少) させる方法.

- トラック長手方向に傾ける.  $H_k$ 分散2%.
- 2.5 Tbpsでは、膜面から60度程度とすることだけで達成できる (30度よりは作製が容易?) .
- 4 Tbpsでは、60度傾斜に加えて、ドット間に交換結合を導入する.
- 5 Tbpsでは、ドット間交換結合に加えて、傾斜角を30度にする.

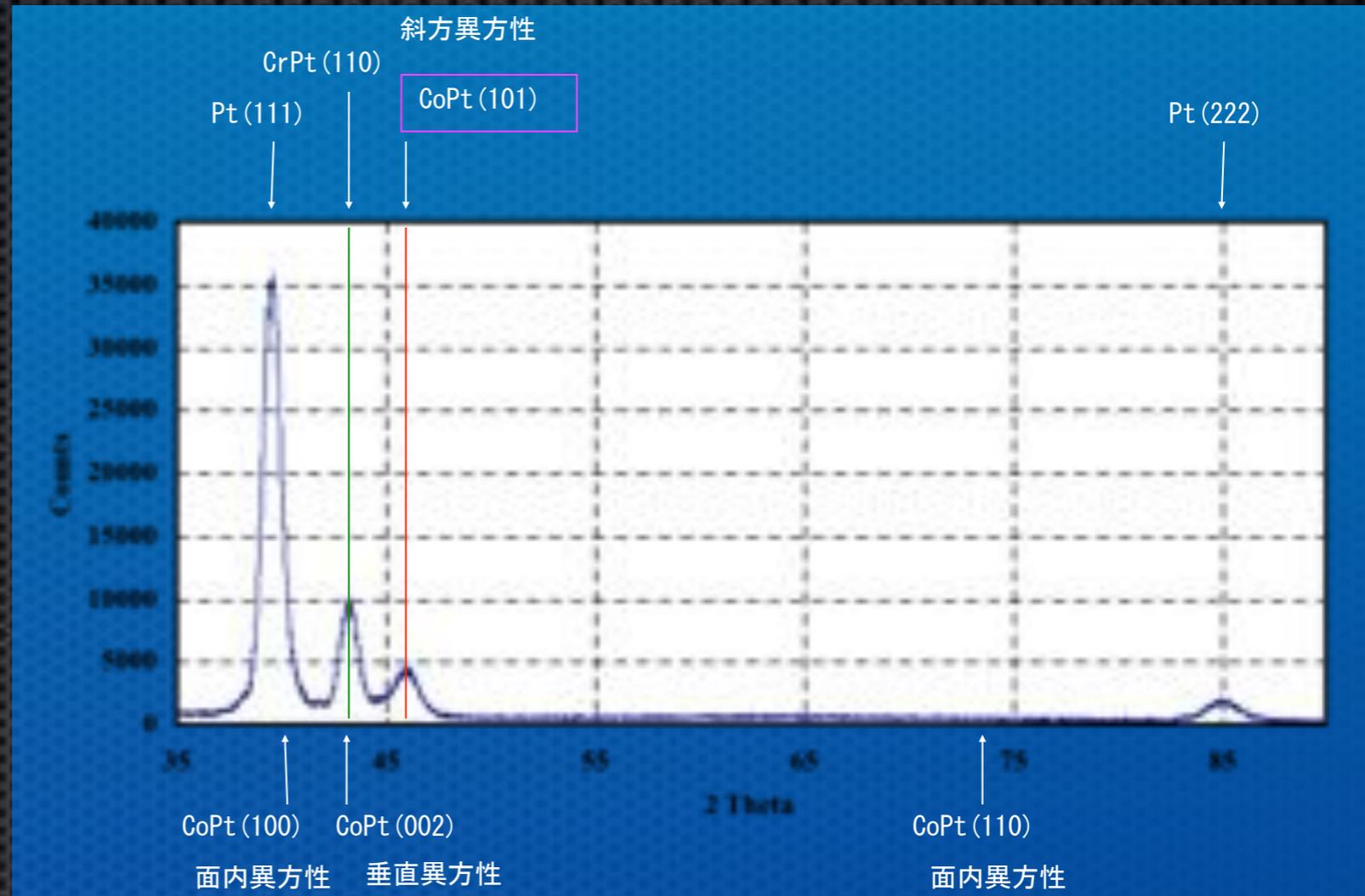
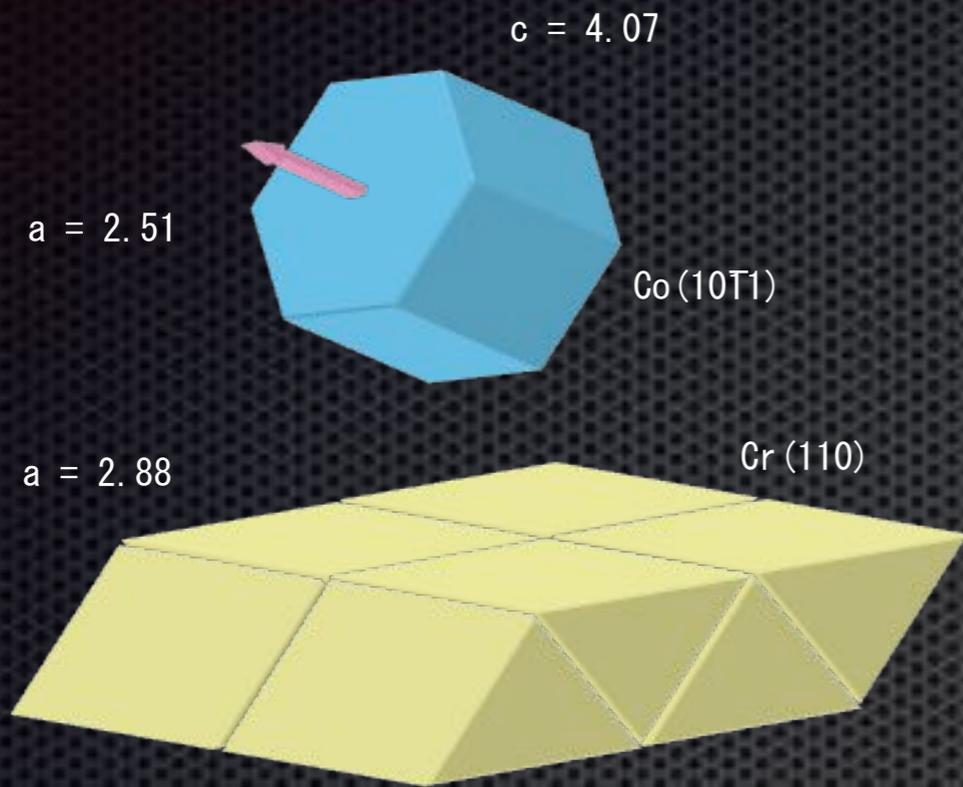
BPM

ドット間交換結合

斜方異方性



# 斜方異方性媒体 (1)



<b>CoPt 15 nm</b>
<b>CrPt 10 nm</b>
<b>Pt 10 nm</b>
<b>Ta 10 nm</b>
<b>Glass substrate</b>

- Point 1 Pt/Ta下地層
- Point 2 低ガス圧
- Point 3 CrへのPt添加

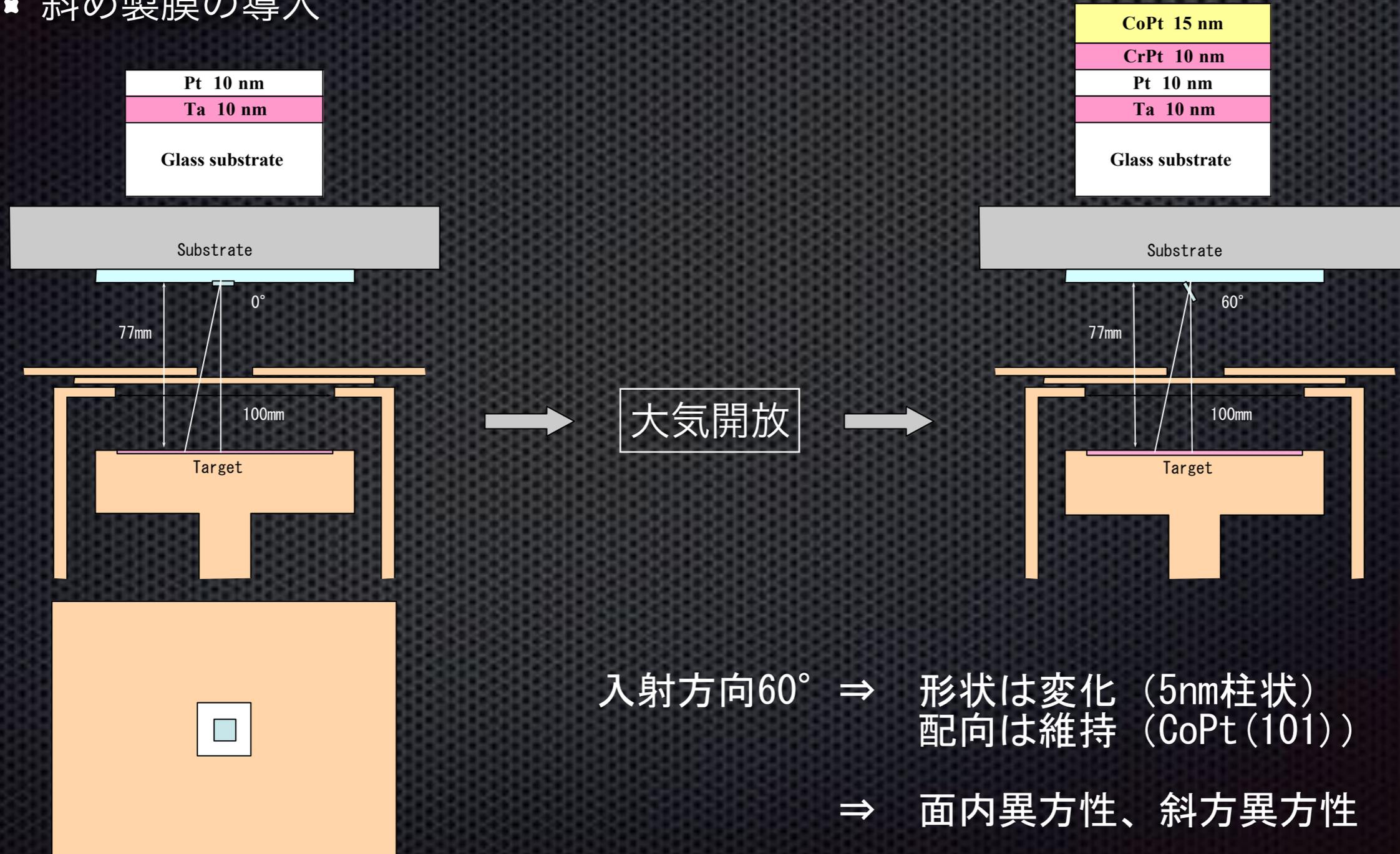
膜組成 (XPS) :  $\text{Co}_{81.3}\text{Pt}_{18.7}$   
 :  $\text{Cr}_{81.4}\text{Pt}_{18.6}$

$\Delta \theta_{50}$  CrPt(110) : 5.0度  
 CoPt(101) : 5.7度

- ✦ 磁気的には、面内ランダムで、磁化測定から面内磁化膜

# 斜方異方性媒体 (2)

## 斜め製膜の導入

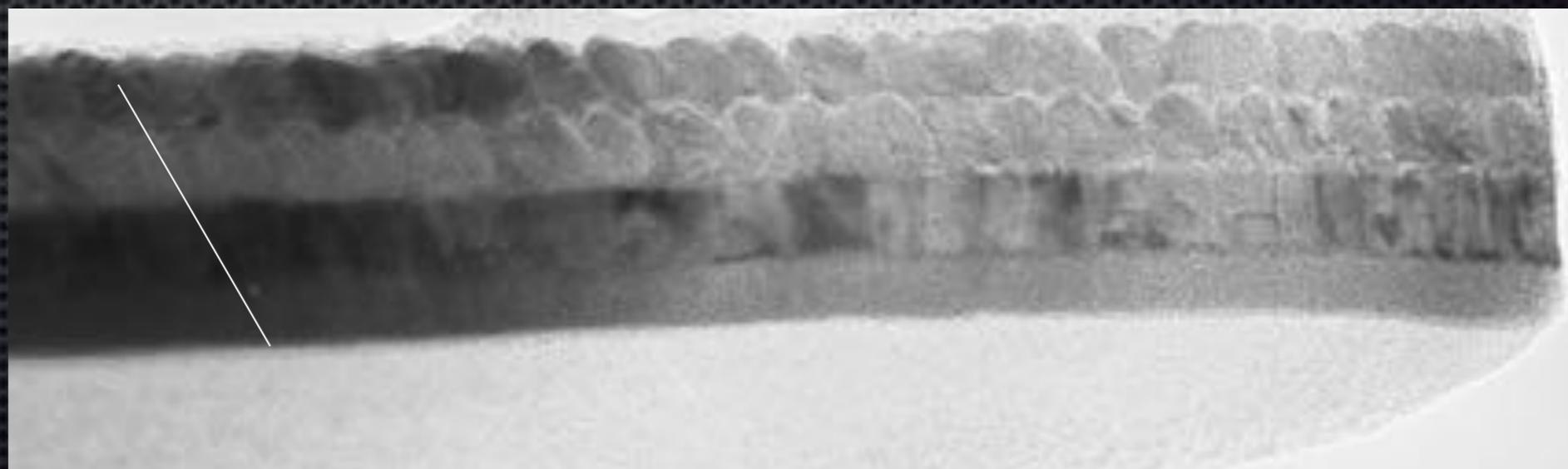
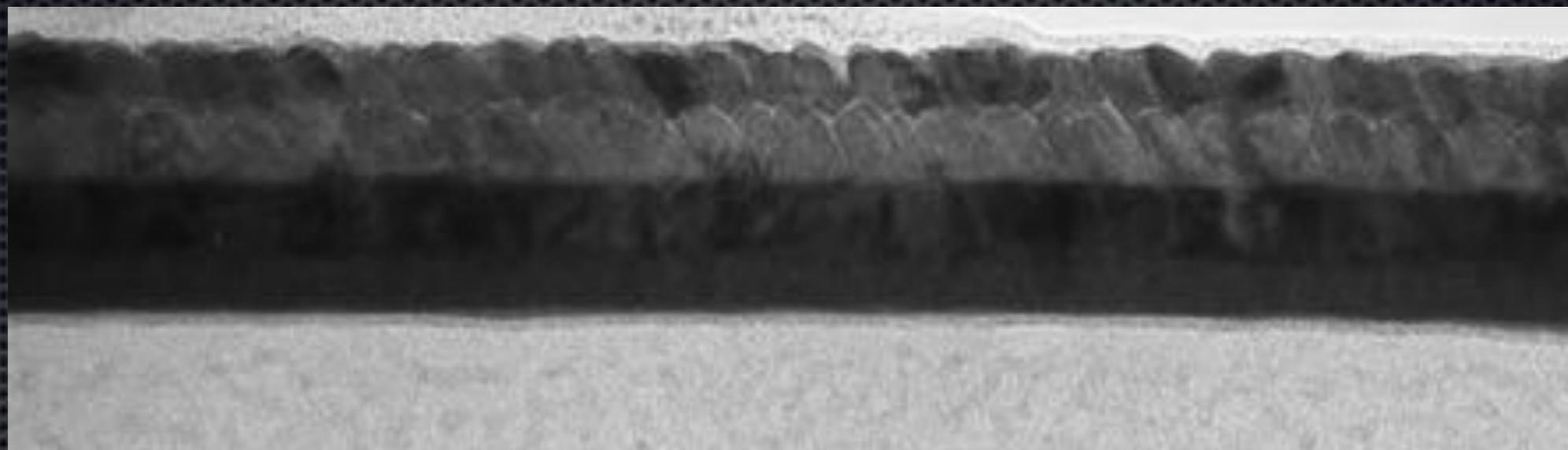


# 斜方異方性媒体 (3)

CoPt 15 nm
CrPt 10 nm
Pt 10 nm
Ta 10 nm
Glass substrate

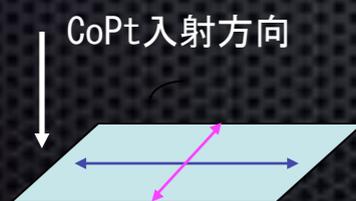
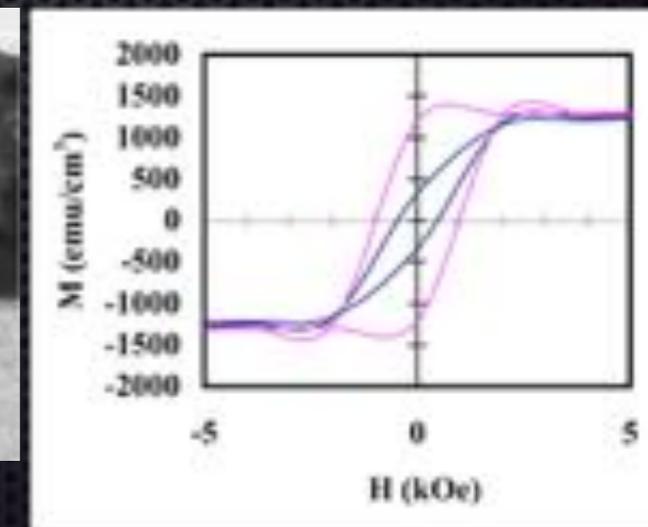
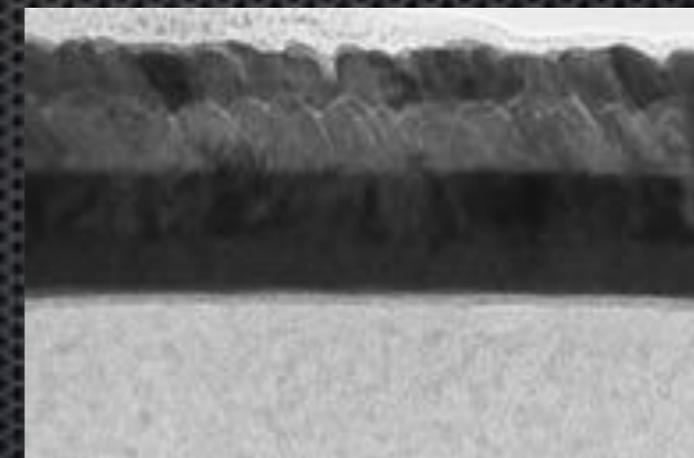
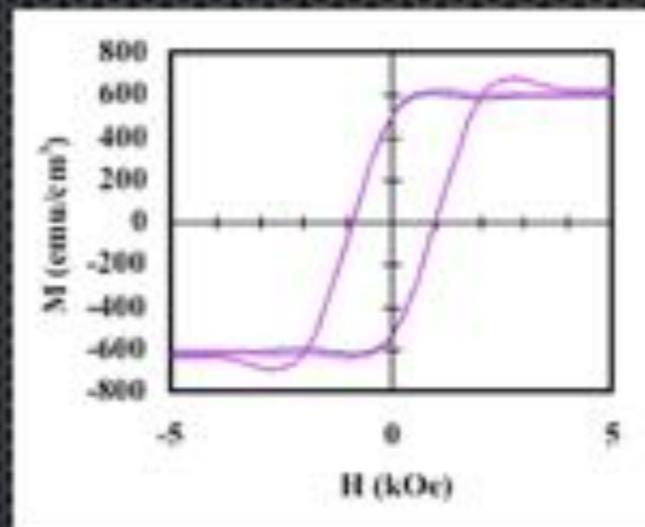
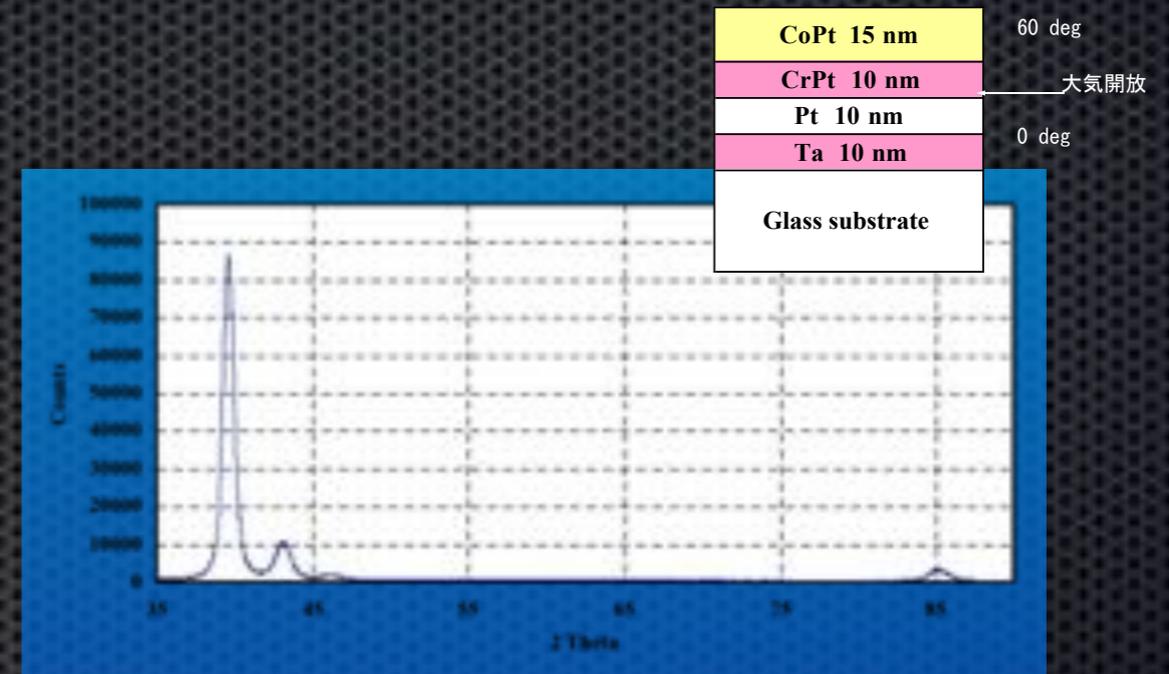
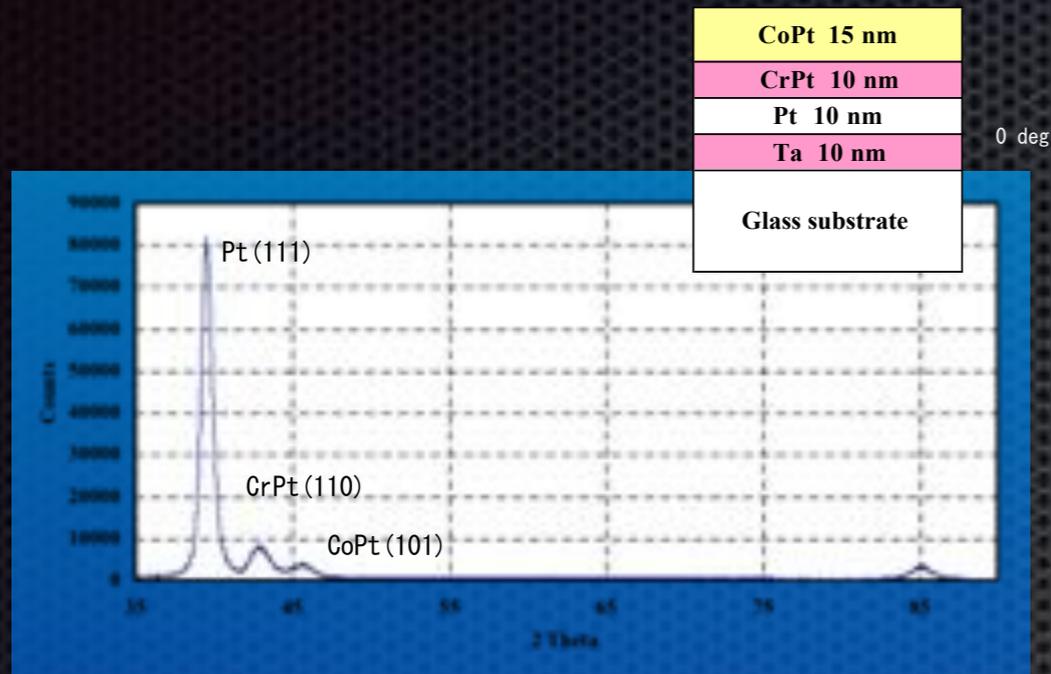
60 deg  
← 大気開放  
0 deg

入射方向60°

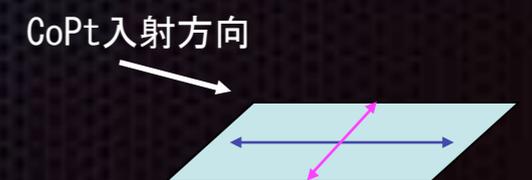


10nm

# 斜方異方性媒体 (4)



✦ 60度の斜め製膜により、面内に磁気的な異方性。





[技術情報サービス](#)

分野別 index

- [磁性材料](#)
- [磁気記録](#)
- [磁気物理](#)
- [スピントロニクス](#)
- [磁気応用](#)
- [ナノ構造](#)
- [政策等](#)

[バックナンバー](#)

[投稿のご案内](#)

**MSJ技術情報**

**86.02**

**分野:**

磁気記録

**タイトル:**

斜め磁気異方性を有する磁気記録媒体の作製技術の開発に成功

**出典:**

“Fabrication and magnetic properties of CoPt (101) films for bit patterned media with inclined anisotropy toward recording density of 5 Tbit/in<sup>2</sup>”

K. Shintaku, S. Chiba, T. Kiya and K. Yamakawa

*Digest of the 56<sup>th</sup> Magnetism and Magnetic Materials Conference, DQ-01 (2011).*

**概要:**

秋田県産業技術研究センター（AIT）の新宅らはCo合金のc軸を面直に対して傾けた磁気記録媒体の作製プロセスの開発に成功した。

**本文:**

垂直記録方式において、記録磁化を面直に対して斜めに傾ける

# 次世代高性能磁石

## L2<sub>0</sub>FeCo膜の計算

VOLUME 93, NUMBER 2

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending  
9 JULY 2004

### Giant Magnetic Anisotropy in Tetragonal FeCo Alloys

Till Burkert,<sup>1,\*</sup> Lars Nordström,<sup>1</sup> Olle Eriksson,<sup>1</sup> and Olle Heinonen<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Uppsala Universitet, Box 530, 751 21 Uppsala, Sweden

<sup>2</sup>Seagate Technology, 7801 Computer Avenue S., Bloomington, Minnesota 55435, USA

(Received 15 January 2004; published 9 July 2004)

- First-principles calculation
- $c/a = 1.22$ , Fe<sub>40</sub>Co<sub>60</sub>?
- 50% larger  $K_u$  &  $M_s$  than FePt
- Epitaxial growth on suitable substrate, or superlattice
- Considerably lower deposition temperature

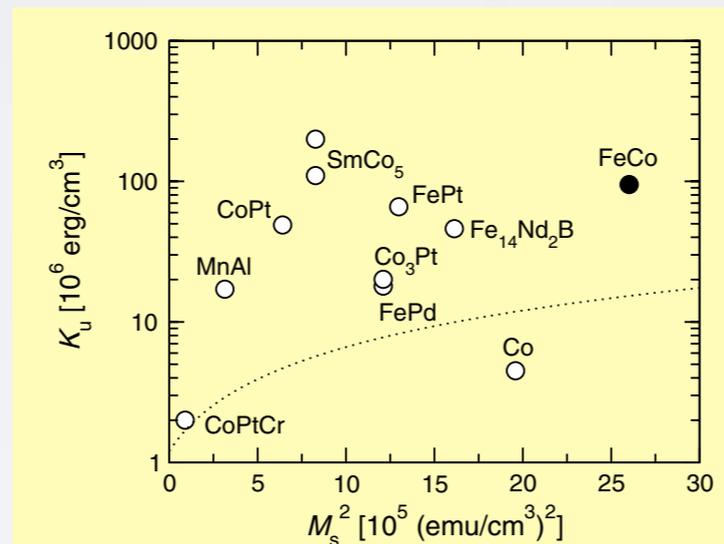


FIG. 2. Stability contour plot of high  $K_u$  materials, drawn after Fig. 1 of Ref. [3] (open circles). The present result for the tetragonal FeCo alloy with the maximum uniaxial MAE is included for comparison (closed circle). The dotted line is the 40 Gbits/in<sup>2</sup> stability boundary according to Charap *et al.* [23], assuming a write field of 5100 Oe and 12 nm grains.

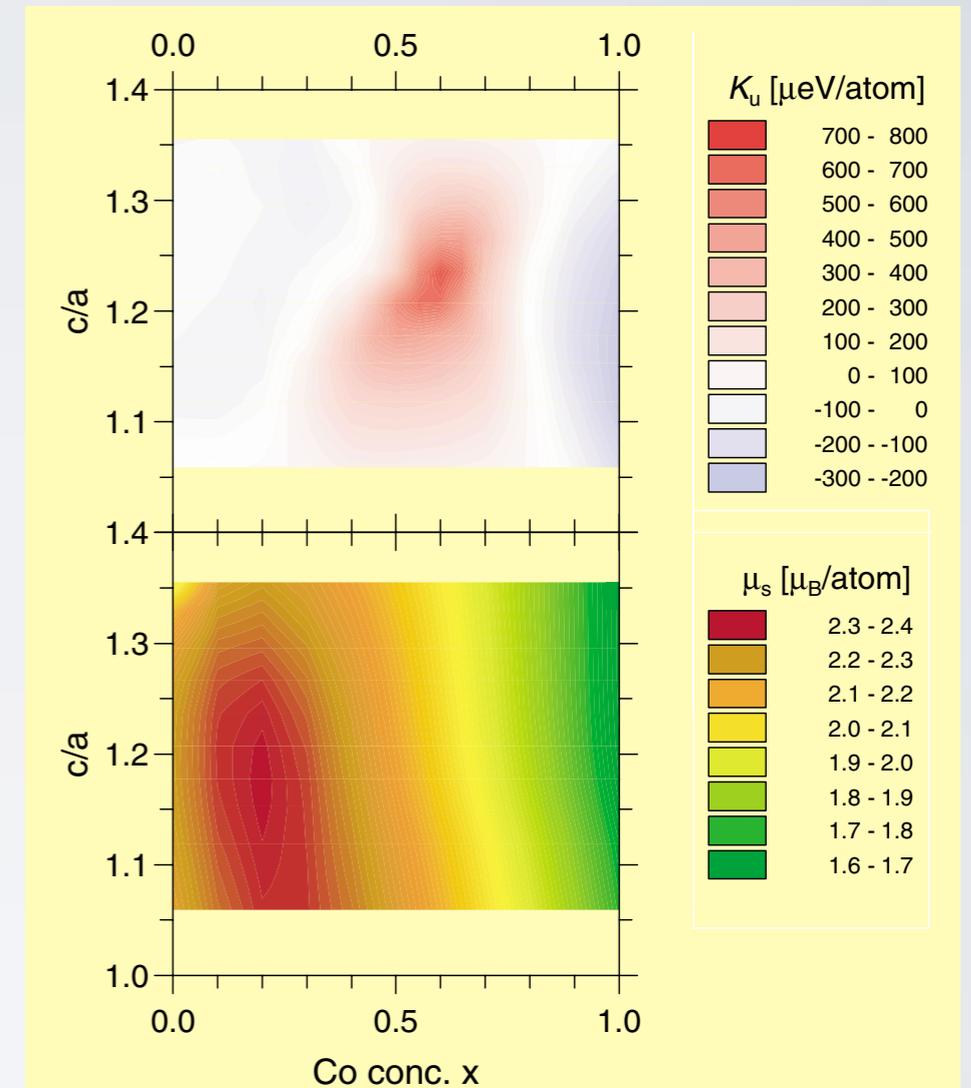
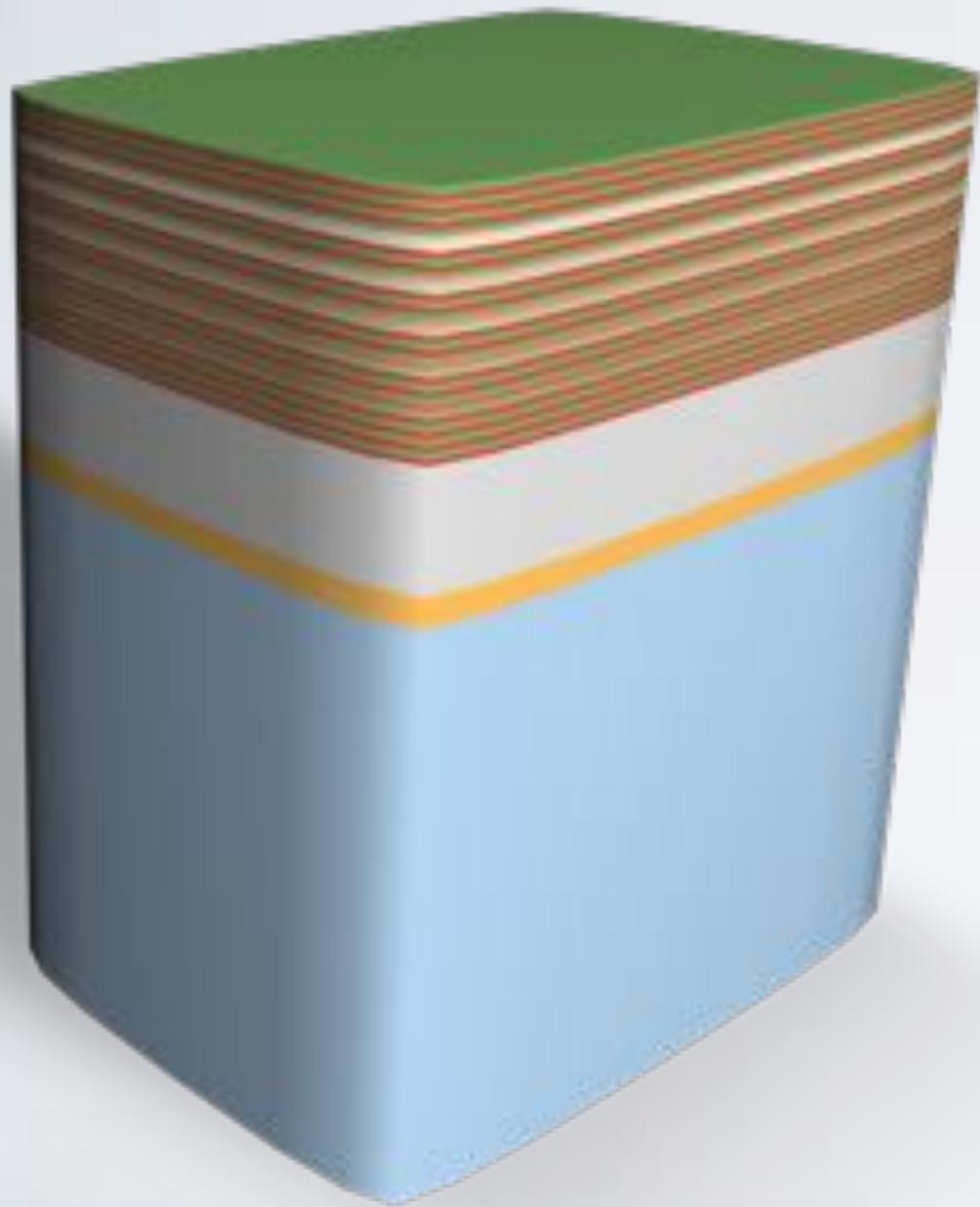


FIG. 1 (color). Calculated uniaxial MAE  $K_u$  (upper panel) and saturation magnetic moment  $\mu_s$  (lower panel) of tetragonal Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub> as a function of the  $c/a$  ratio and the Co concentration  $x$ .

# 膜構成



- [Fe (0.28 nm) / Co (0.27 nm)]<sub>20</sub>

基板温度 50°C, 200°C

- IrMn(5 nm) / Pt (20 nm)

基板温度 200°C

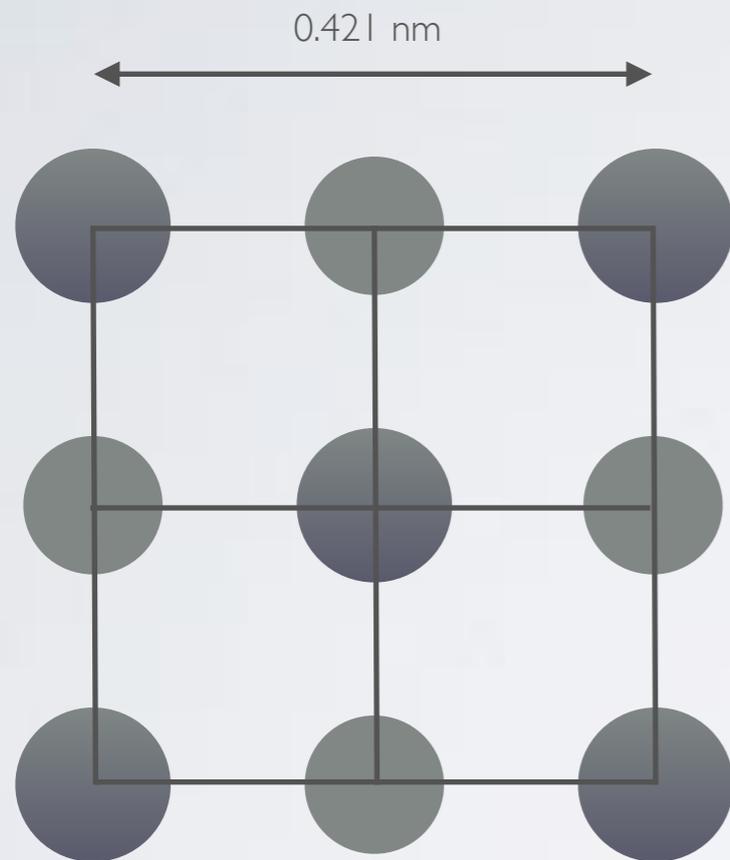
- MgO (100)

基板温度 600°C

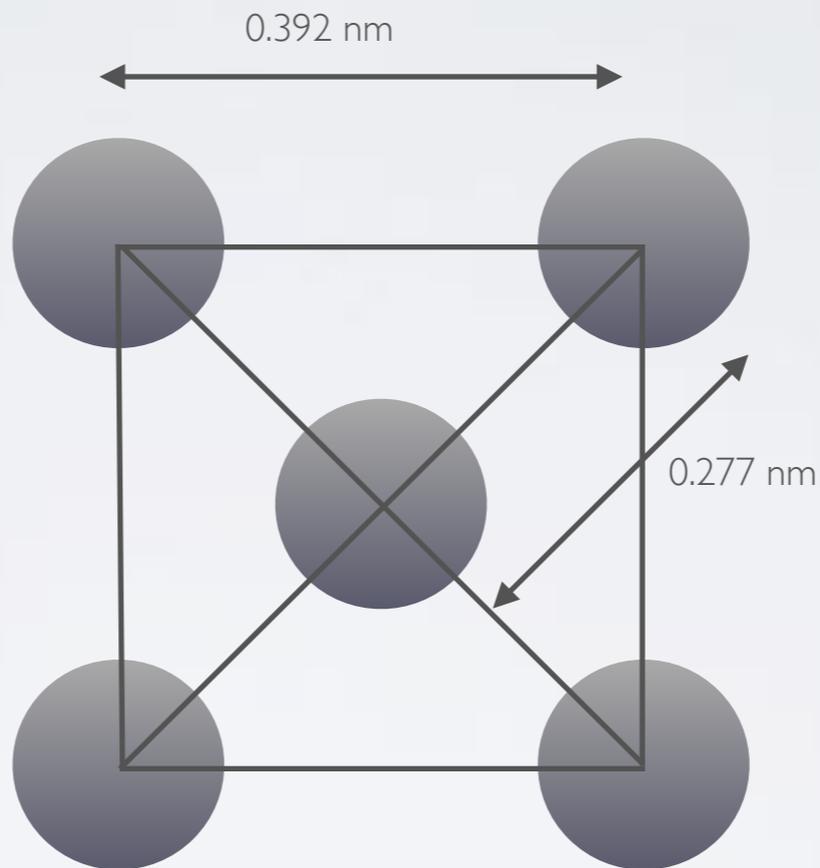
- ガス圧 0.1 Pa

- Fe層, Co層は単原子層狙い

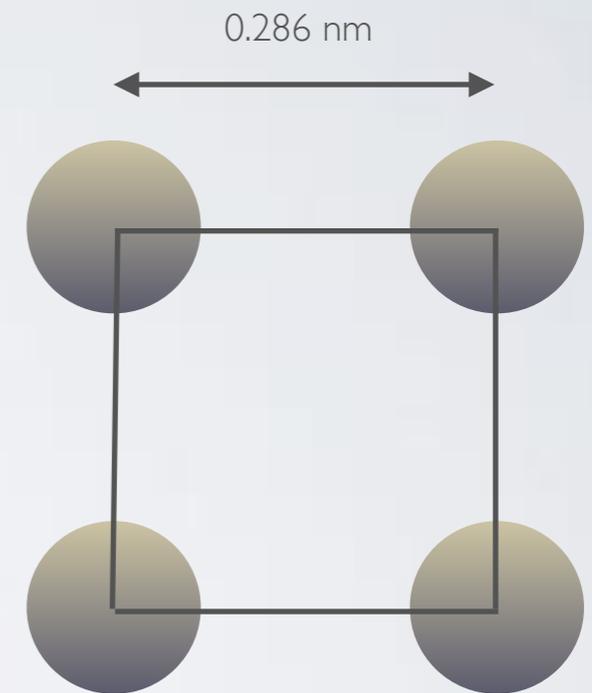
# 想定したエピタキシャル関係



• MgO(100)

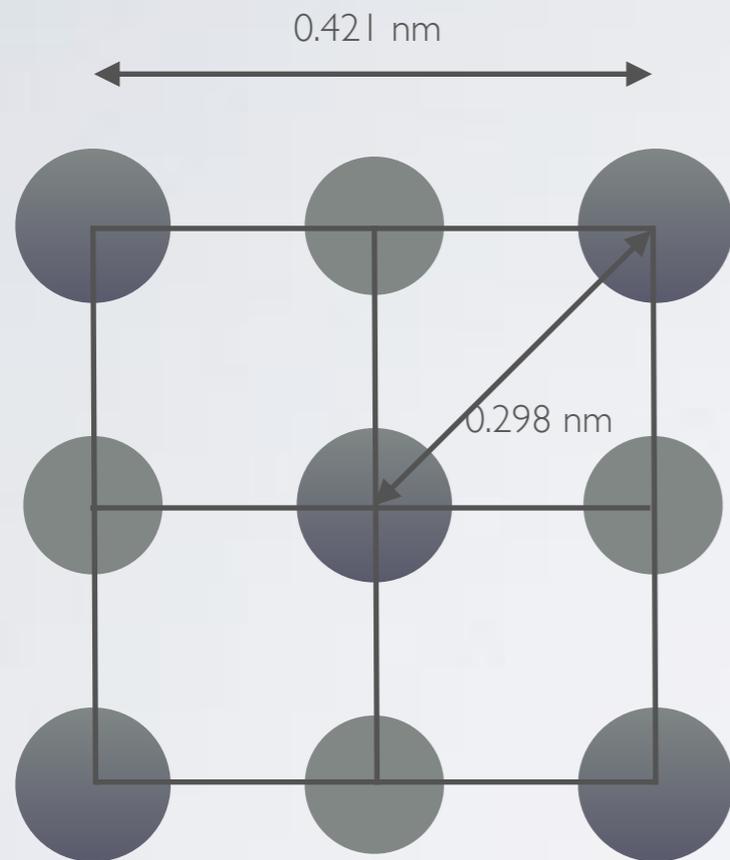


• Pt(100)



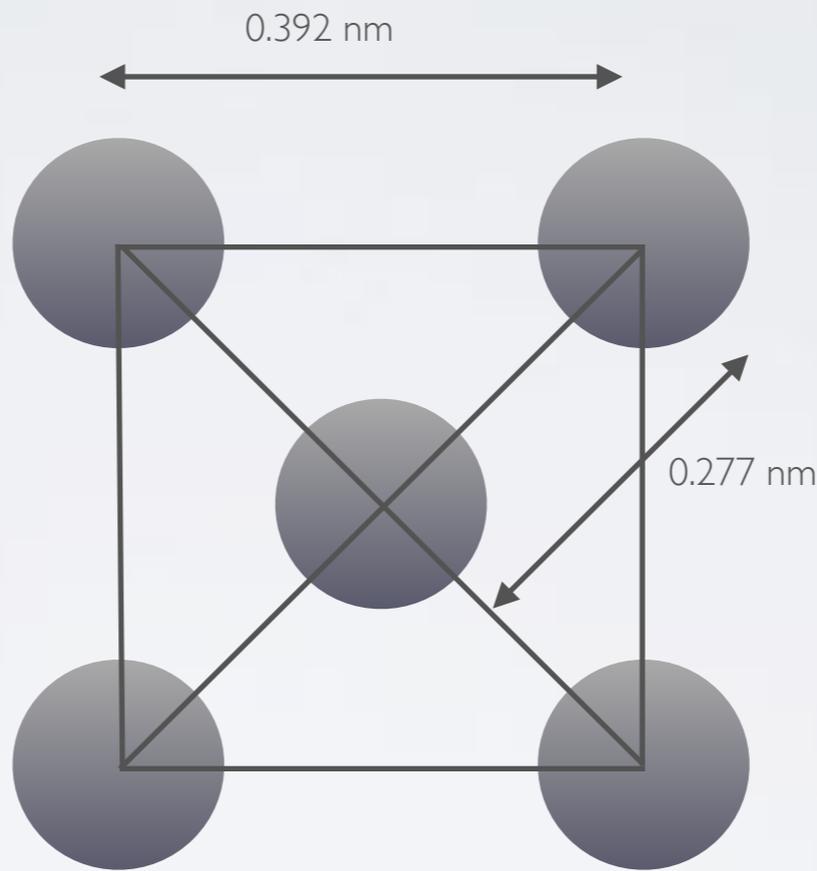
• Fe(100)

# エピタキシャル関係の改良 (I)



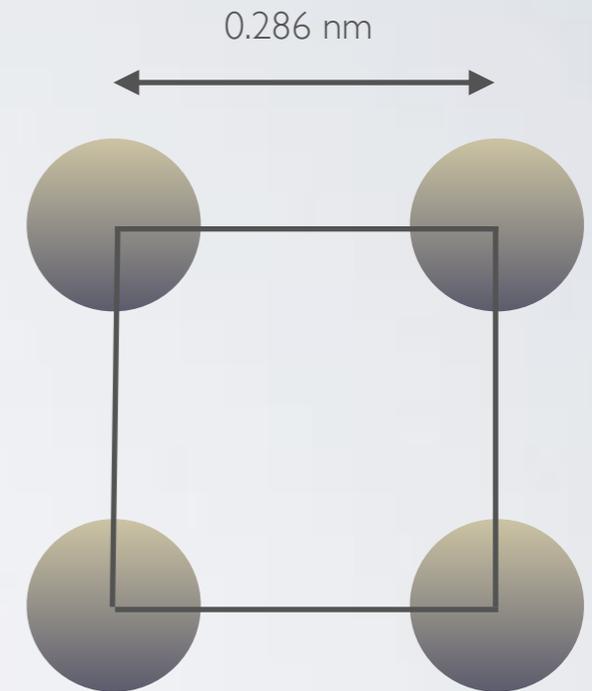
• MgO(100)

ミスフィット 7%



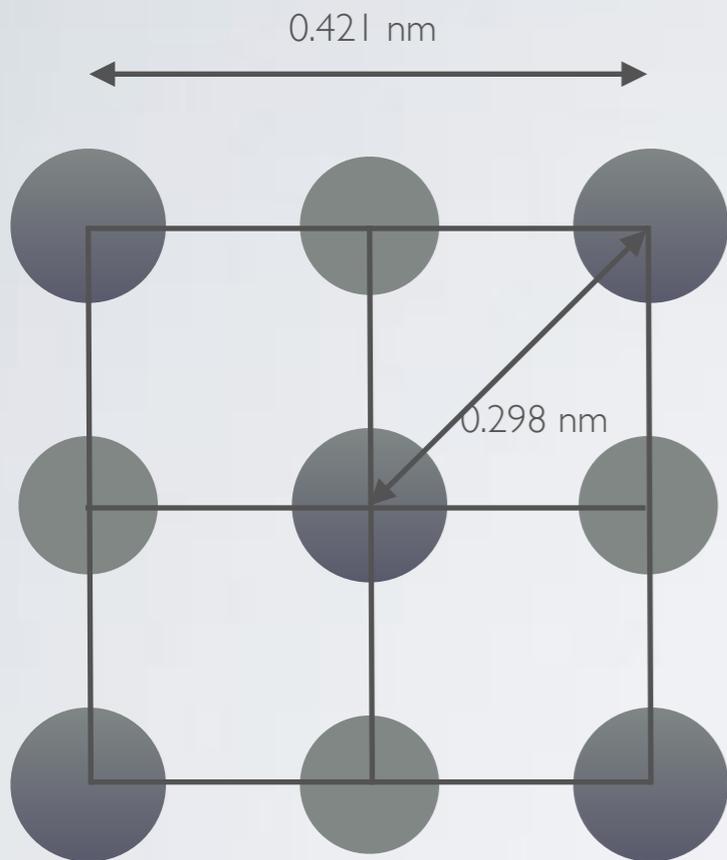
• Pt(100)

ミスフィット 3%



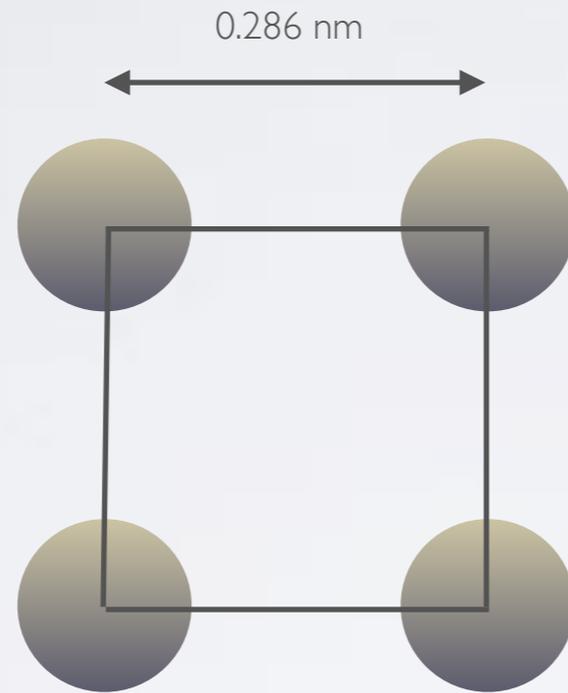
• Fe(100)

# エピタキシャル関係の改良 (2)

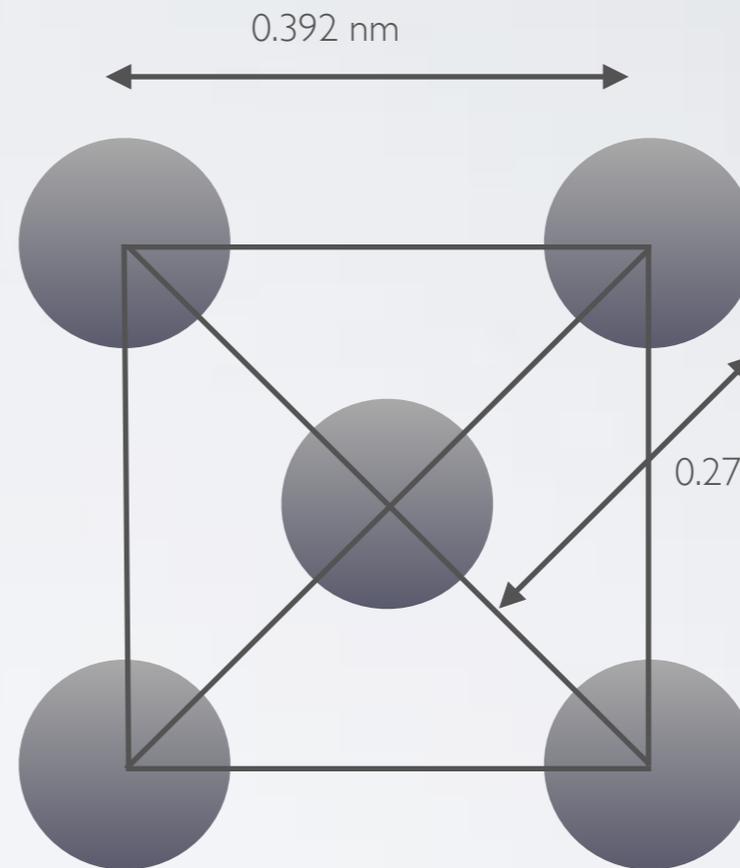


ミスフィット 4%

• MgO(100)

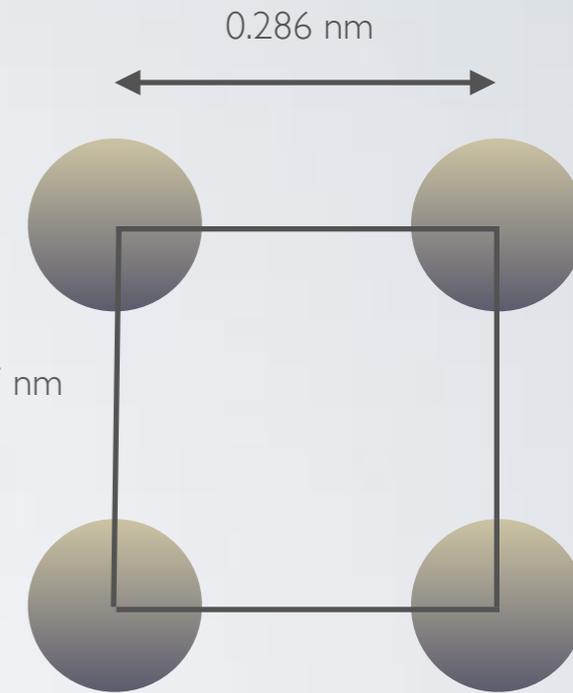


• Fe(100)



ミスフィット 3%

• Pt(100)



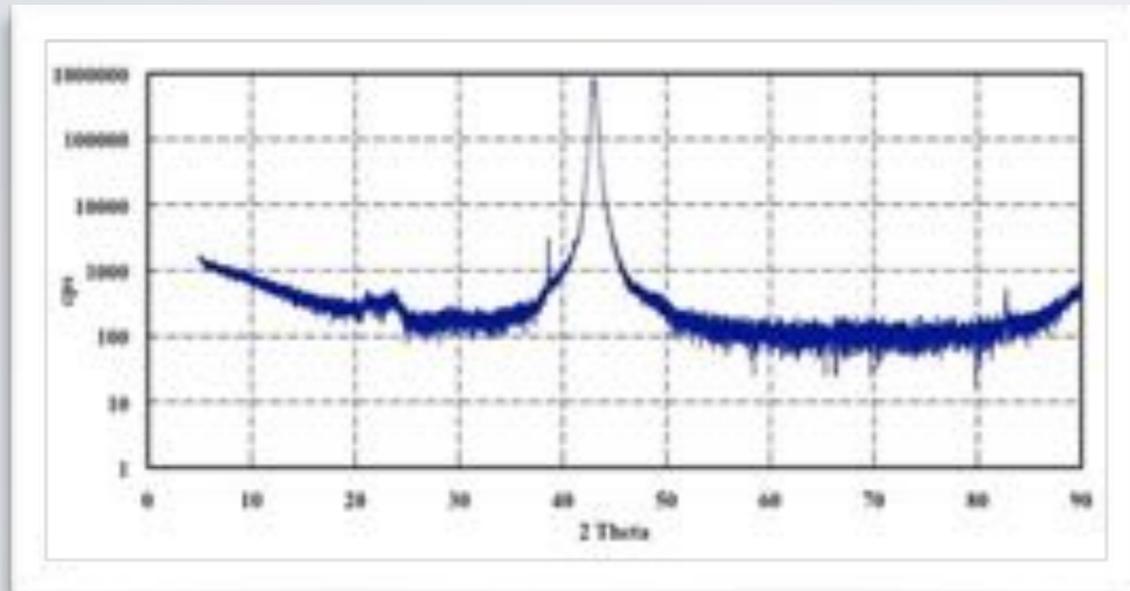
ミスフィット 3%

• Fe(100)

# 下地膜の検討

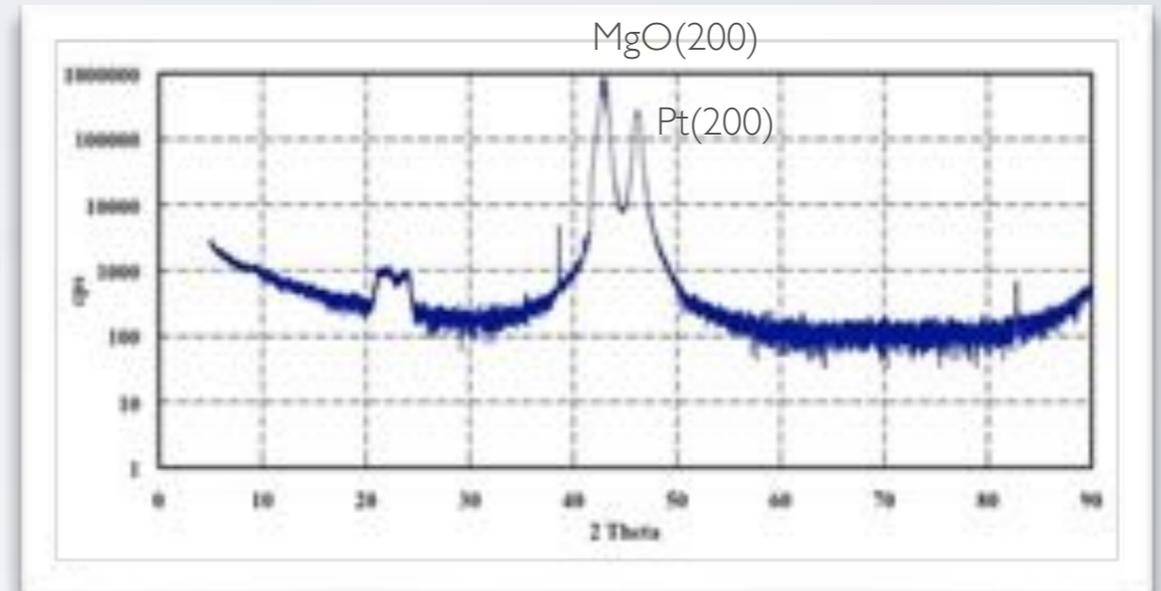
• MgO(100)基板

• 600°C



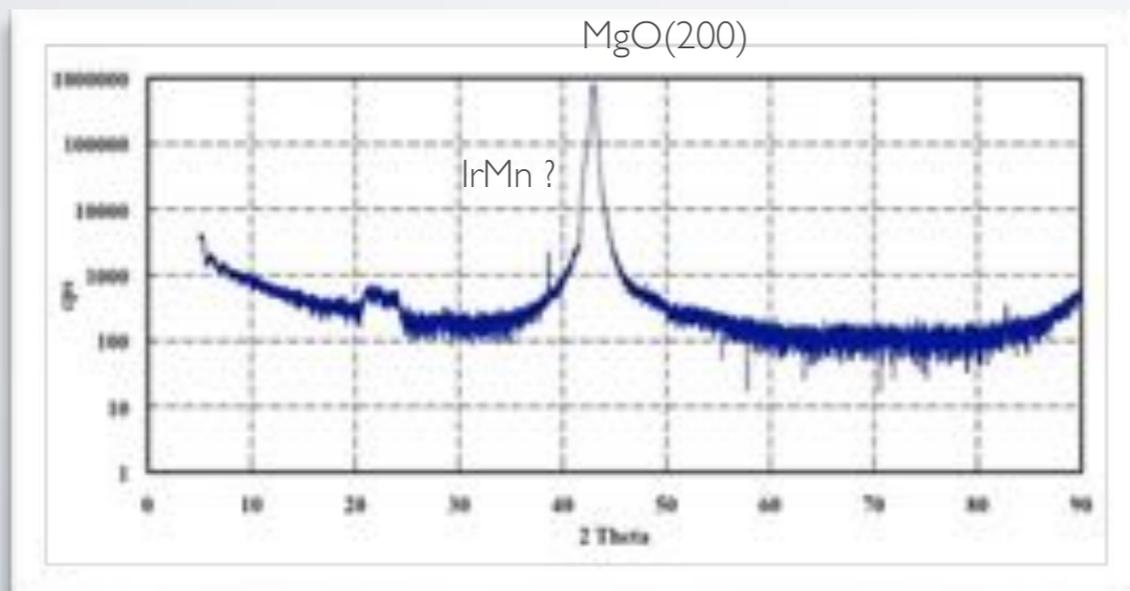
• MgO(100)基板/IrMn(5 nm)/Pt(20 nm)

• 200°C



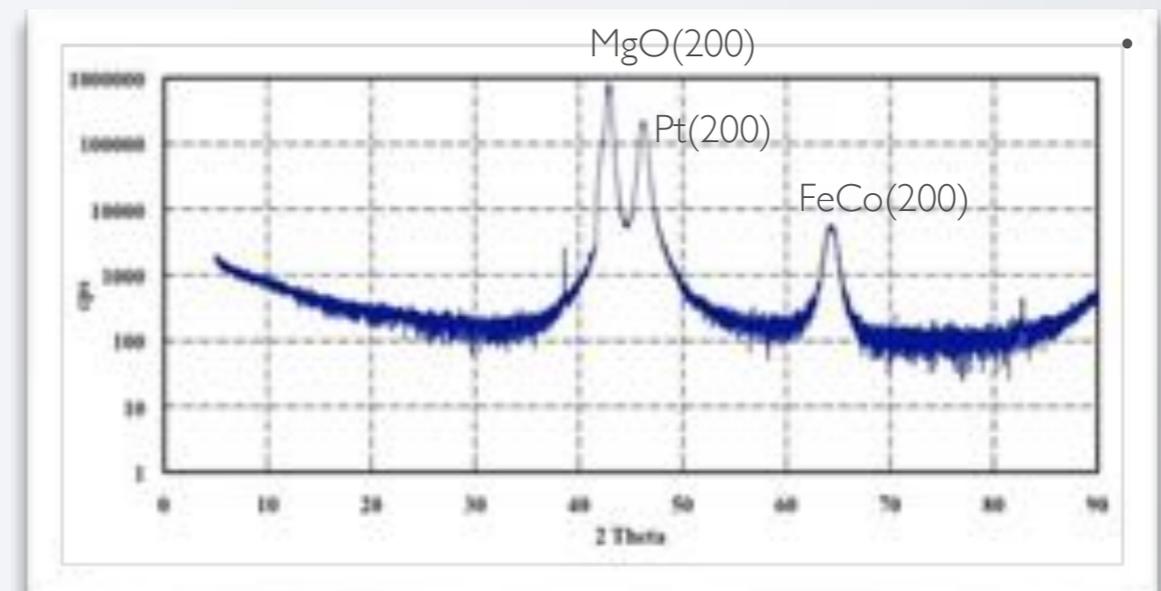
• MgO(100)基板/IrMn(5 nm)

• 200°C



• MgO(100)基板/IrMn(5 nm)/Pt(20 nm)/[Fe(0.28 nm)/Co(0.27 nm)]<sub>20</sub>

• 50°C



総務管理部	設備施設の維持管理などを行っています。
技術イノベーション部	技術コーディネート部を中心に企業の情報と連携し、秋田県に「製造業」、「医療機器」、「電子デバイス」、「ナノタテ」、「環境・エネルギー」分野を中心に高度なものをづくりにクラスターを形成を目指します。
電子光応用開発部	電子回路、次世代通信、パワーエレクトロニクス、 <u>光学デバイス</u> に関する技術開発及び技術支援を行っています。
真空材プロセス開発部	工業材料、 <u>先端加工</u> 、 <u>電界絶縁材料</u> 、 <u>複合材料</u> 等に関する技術開発及び技術支援を行っています。
先端機能素子開発部	<u>導電材料及びスピル・ナノデバイス</u> 、 <u>ナノメカニクス</u> に関する技術開発及び技術支援を行っています。
(財)秋田県工業材料試験センター	(伊達機関) 各種の材料試験を行っています。

- 本館 (旧工業技術センター)



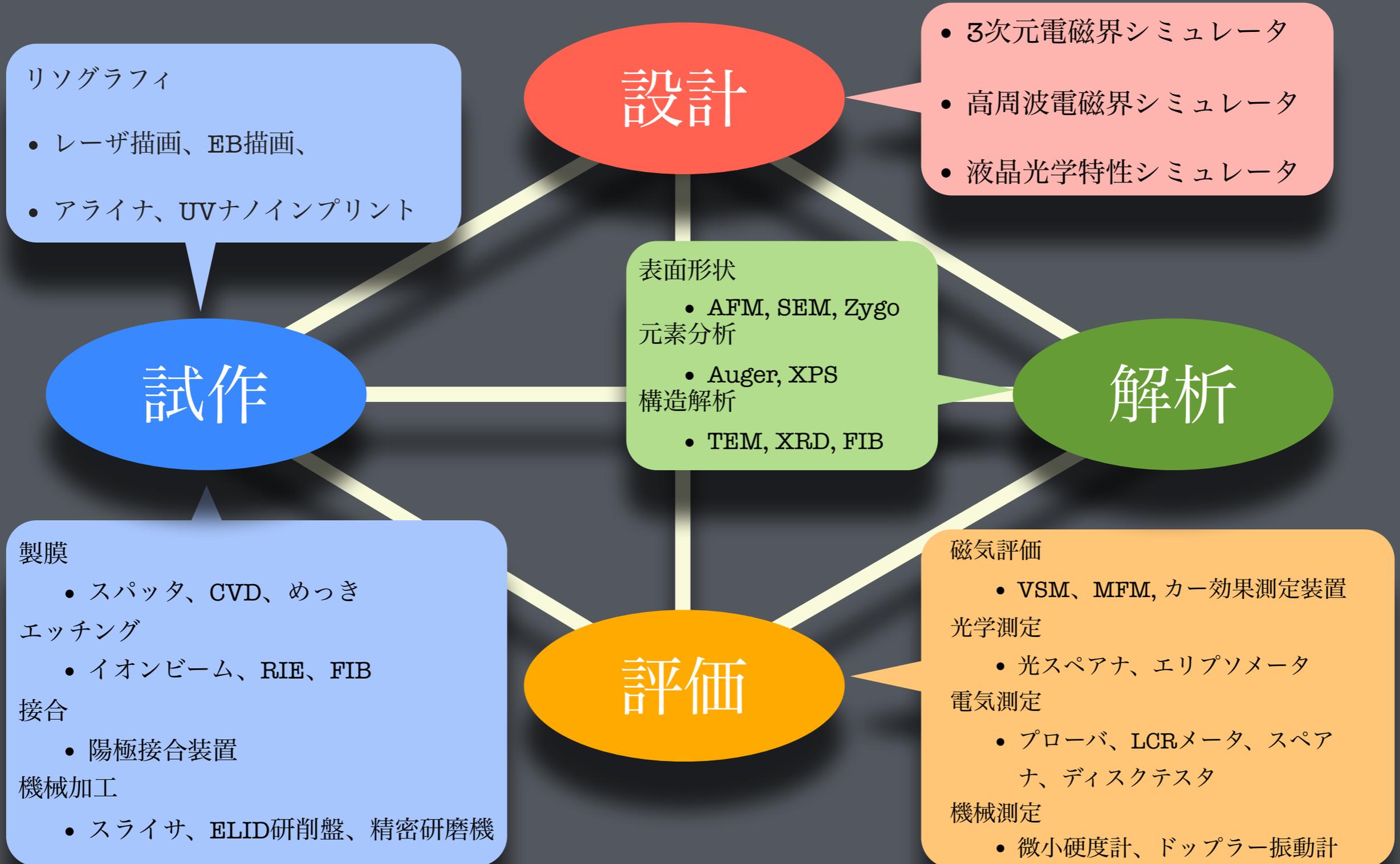
- 高度技術研究館 (旧高度技術研究所)



# 薄膜デバイスの一貫した開発環境

- 設計、試作から評価、解析まで

AIT 秋田県産業技術センター



# 微細加工・精密加工／制御技術の取り組み

 AIT 秋田県産業技術センター

## 微細加工技術

- フォトマスク作製
- EBリソグラフィ
- ナノインプリント
- Si異方性エッチング
- パターンめっき
- ダマシン配線
- 貫通配線

## 薄膜材料技術

- 磁性薄膜（硬・軟磁性）
- スピン注入膜
- 磁気光学薄膜
- 透明導電性薄膜

## 位置決め制御技術

- サブナノ位置決め
- 3D構造解析

## 機械加工・接合技術

- 電界砥粒制御
- 陽極接合



## 磁性デバイス

- 磁気ディスク・磁気ヘッド
- 磁界センサ
- スピン応用デバイス

## 光学デバイス

- 液晶レンズ
- 磁気光学効果素子

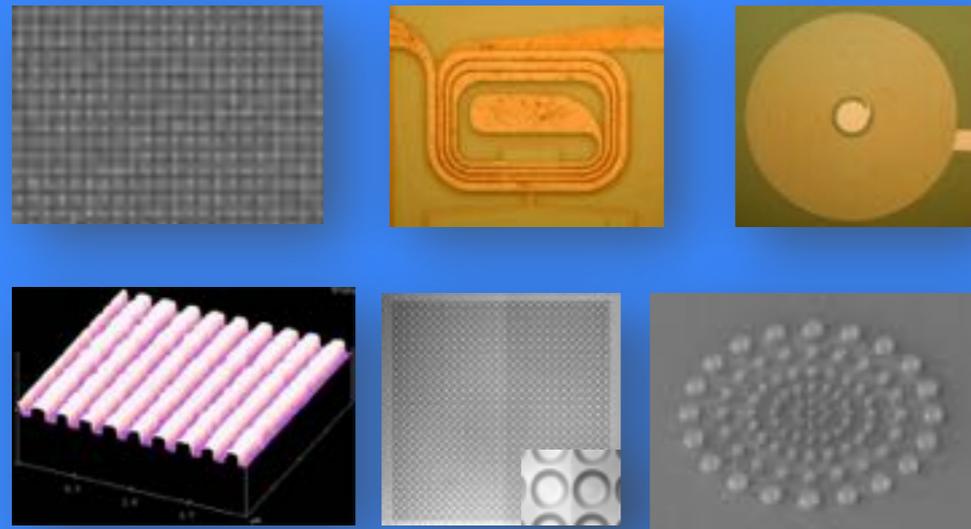
## 高速・高精度アクチュエータ

- 圧電素子型アクチュエータ
- 2軸アクチュエータ

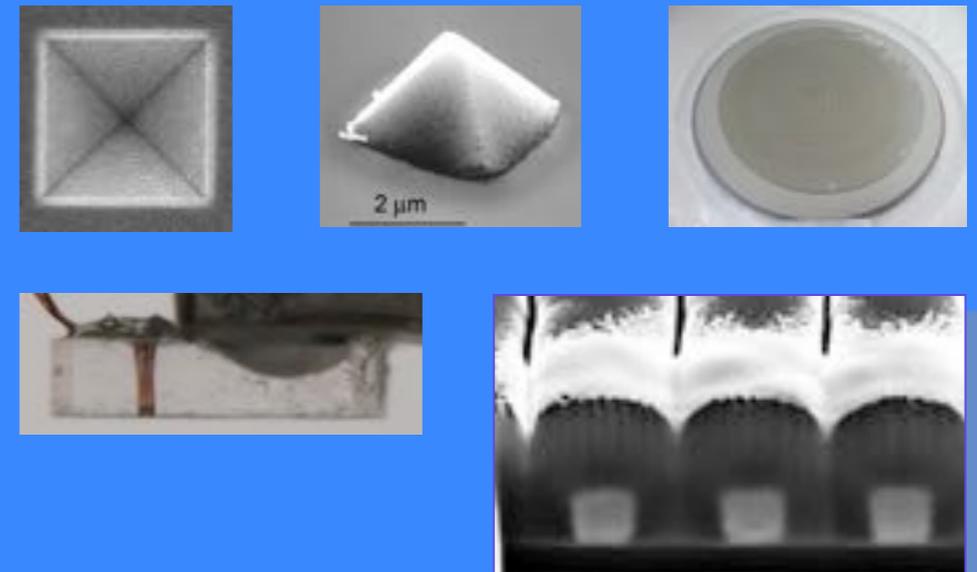
## 電界応用加工装置

- 電界砥粒制御研磨
- 電界非接触攪拌

• パターニング技術

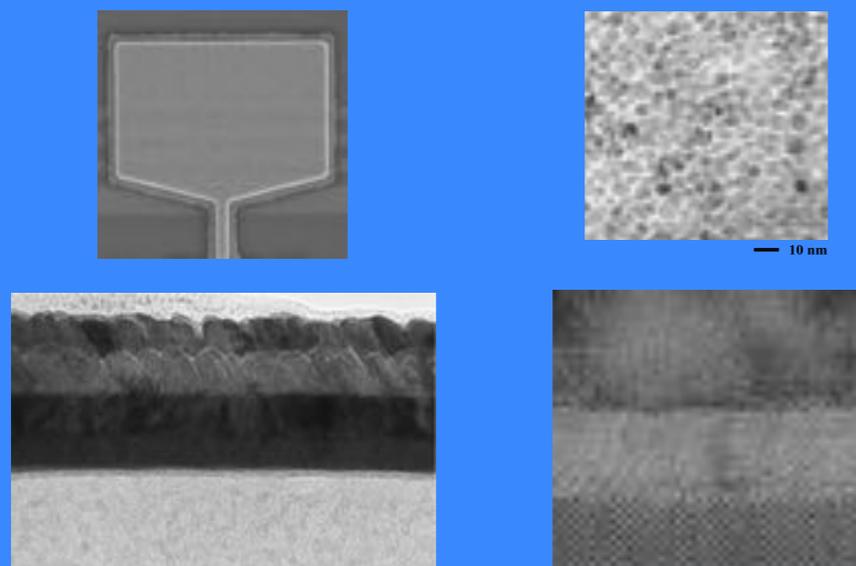


• MEMS関連技術



微細加工における基盤技術

• 製膜・材料技術



• エッチング・研磨技術





ご静聴ありがとうございました。

 **AIT** 秋田県産業技術センター